



# Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanométrique pour accumulateur lithium-ion

Thomas Beuvier

## ► To cite this version:

Thomas Beuvier. Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanométrique pour accumulateur lithium-ion. Matériaux. Université de Nantes, 2009. Français. NNT : . tel-00454406

**HAL Id: tel-00454406**

**<https://theses.hal.science/tel-00454406>**

Submitted on 8 Feb 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE NANTES  
UFR SCIENCES ET TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE • 3MPL

N° attribué par la bibliothèque

Année 2009

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

# Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanométrique pour accumulateur lithium-ion

## THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Science des Matériaux  
Spécialité : Chimie du solide

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Thomas BEUVIER**

*Le 22 octobre 2009, devant le jury ci-dessous*

|             |  |
|-------------|--|
| Président   | Philippe KNAUTH, professeur • Laboratoire Chimie Provence  |
| Rapporteurs | Jean-François HOCHÉPIED, chargé de recherche • Laboratoire Systèmes Colloïdaux dans les Procédés Industriels<br>Emmanuel BAUDRIN, chargé de recherche • Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides |
| Examineurs  | Marie-Liesse DOUBLET, Directeur de recherche • Institut Charles Gerhardt<br>Dominique GUYOMARD, professeur • Institut des Matériaux Jean Rouxel  |
| Invités     | Hadjar BENMANSOUR • Total<br>Thierry BROUSSE, professeur • Laboratoire de Génie des Matériaux et Procédés Associés   |

*Directeur de thèse : Luc BROHAN*

*Co-encadrant de thèse : Mireille RICHARD-PLOUET*



## Remerciements

Ce manuscrit résulte de la coopération d'un grand nombre d'individus que je tiens à saluer.

Mes remerciements vont tout naturellement à l'équipe qui m'a accueilli : Luc BROHAN et Mireille RICHARD PLOUET pour leur direction stimulante et la liberté qu'ils m'ont laissée. Luc a su créer, par sa décontraction et son attitude chaleureuse, une ambiance de travail agréable. Son sérieux et sa large culture scientifique notamment sur le dioxyde de titane, ont largement contribué à la qualité scientifique de ce rapport. Mireille a fait preuve d'un dynamisme constructif et moteur. Sa disponibilité et ses qualités humaines ont facilité grandement le déroulement de cette thèse. Je leur souhaite à tous deux une bonne continuation et une bonne réussite pour le développement de leur cellule solaire.

Merci aussi à Jean-François HOCHEPIED et Emmanuel BAUDRIN pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à Philippe KNAUTH pour avoir présidé le jury de cette thèse.

Je suis reconnaissant à Thierry BROUSSE, Olivier CROSNIER et René MARCHAND du LGMPA pour la formation essentielle en électrochimie dont j'ai pu bénéficier au sein de leur laboratoire dès le début de ce doctorat. Merci aussi à Frédéric LEMOIGNO, Mouna BEN YAHIA et Marie-Liesse DOUBLET de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier pour leur contribution théorique sur les modes de vibration du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . J'aurais bien sûr aimé profiter davantage de leur connaissance. Merci aussi à Dominique GUYOMARD et Patrick SOUDAN pour m'avoir permis d'utiliser librement le matériel de batterie de l'IMN et de mener à bien l'ensemble des mesures électrochimiques.

Les résultats n'auraient pas été aussi complets sans l'aide de Stéphane GROLLEAU pour les nombreuses mesures d'ATG-MS, de Alain BARREAU et Nicolas STEPHAN pour les images de microscopie électronique à balayage, de la paire Eric GAUTRON/Nicolas GAUTIER pour la microscopie électronique à transmission. Leur aide me fut autant précieuse que leur bonne humeur. J'en profite pour remercier Maryline LE GRANVALET pour avoir eu la patience d'observer au MET un certain nombre de mes échantillons et notamment pour les magnifiques images du nano- $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Merci aussi à Jean-Yves MEVELLEC pour avoir assuré le bon fonctionnement des spectroscopies Raman et infra-rouge. Ces compétences scientifiques et sa disponibilité ont été sincèrement appréciables. Merci bien sûr à Pierre-Emmanuel PETIT et à Jonathan HAMON pour ces mêmes qualités. Merci enfin à Vincent FERNANDEZ pour sa formation XPS et à Michaël PARIS pour les mesures RMN.

Je voudrais aussi saluer l'ensemble des personnes qui n'ont pas forcément interagit avec le travail présenté ici, mais qui ont, par leur gentillesse, grandement contribué à la bonne ambiance au sein de l'IMN et à l'extérieur. La liste est trop longue pour les énumérer. Qu'ils m'excusent de ne pas les nommer. Merci à eux en espérant sincèrement croiser à nouveau leur route.

Enfin, une pensée particulière à ma famille, mes amis, et tout spécialement à Géraldine et Junon.





# SOMMAIRE GENERAL

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Introduction générale.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>Chapitre I : Les oxydes de titane : propriétés, applications et synthèses .....</b> | <b>5</b>  |
| <b>1. Les variétés allotropiques de dioxyde de titane.....</b>                         | <b>7</b>  |
| 1.1. Les 11 variétés de $\text{TiO}_2$ .....   | 8         |
| 1.2. $\text{TiO}_2$ rutile.....  | 9         |
| 1.3. $\text{TiO}_2$ anatase .....  | 10        |
| 1.4. $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....  | 11        |
| <b>2. Propriétés et applications des dioxydes de titane.....</b>                       | <b>12</b> |
| 2.1. Propriétés optiques .....   | 12        |
| 2.2. Structure électronique.....   | 13        |
| 2.3. La photoactivité .....  | 13        |
| 2.4. Les accumulateurs .....   | 14        |
| 2.4.1. Les différentes technologies de stockage d'énergie.....                         | 14        |
| 2.4.2. Accumulateurs fonctionnant en milieu organique .....                            | 15        |
| 2.4.3. Accumulateur utilisant le $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....                        | 20        |
| 2.4.3.1. En milieu organique .....   | 20        |
| 2.4.3.2. En milieu aqueux.....   | 21        |
| <b>3. Condensation des oxydes de titane en solution.....</b>                           | <b>22</b> |
| 3.1. Généralité .....  | 23        |
| 3.1.1. Hydrolyse des cations .....   | 23        |
| 3.1.2. Mécanisme de réaction de condensation.....                                      | 25        |
| 3.1.3. Synthèse en solution : thermohydrolyse et voie hydrothermale .....              | 26        |
| 3.2. Synthèse type Kasuga : du nanotitanate de sodium au $\text{nanoTiO}_2$ .....      | 27        |
| 3.2.1. Les nanotitanates.....  | 27        |
| 3.2.1.1. Description des synthèses des nanorubans de titanate de sodium .....          | 27        |
| 3.2.1.2. Morphologies .....  | 29        |
| 3.2.1.3. Mécanismes de formation.....  | 30        |
| 3.2.1.4. Hypothèses structurales.....  | 32        |
| 3.2.2. Du nanotitanate au $\text{TiO}_2$ .....   | 34        |
| 3.2.2.1. Transformation par échange ionique et recuit .....                            | 34        |
| 3.2.2.2. Relations entre nanotitanate et $\text{TiO}_2$ .....                          | 35        |
| <b>Conclusion du chapitre I .....</b>  | <b>37</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>  | <b>39</b> |

## **Chapitre II : Synthèse par chimie douce et caractérisation de titanate de sodium.....43**

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>45</b> |
| <b>1. Des nanotubes aux nanorubans.....</b>   | <b>46</b> |
| <b>1.1. Conditions expérimentales.....</b>  | <b>46</b> |
| <b>1.2. Conditions expérimentales versus cristallinité.....</b>   | <b>47</b> |
| <b>1.3. Cristallinité versus morphologies.....</b>  | <b>51</b> |
| 1.3.1. Etude de la morphologie par microscopie électronique à transmission.....   | 51        |
| 1.3.2. Etude de la surface spécifique BET et de la porosité BJH.....  | 58        |
| 1.3.3. Etude des feuillets d'oxyde de titane par spectroscopie Raman.....   | 59        |
| <b>1.4. Effet de l'agitation de la suspension.....</b>  | <b>62</b> |
| <b>2. Les nanosphères.....</b>  | <b>64</b> |
| <b>2.1. Apparition pendant le reflux.....</b>   | <b>64</b> |
| 2.1.1. Transformation des rubans en "sphères" amorphes.....   | 64        |
| 2.1.1.1. Description des synthèses des nanorubans de titanate de sodium.....  | 64        |
| 2.1.1.2. Transformation inexistante, partielle ou totale des nanorubans.....  | 64        |
| 2.1.1.3. Formulation des composés.....  | 67        |
| 2.1.2. Nature des carbonates.....   | 69        |
| 2.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge.....   | 69        |
| 2.1.2.2. Etude par XPS.....   | 71        |
| <b>2.2. Après le reflux : effet du lavage à l'eau.....</b>  | <b>75</b> |
| 2.2.1. Ajout d'une faible quantité d'eau lors du lavage : transformation totale des nanorubans sous forme de nanosphères..... | 75        |
| 2.2.2. Lavage modéré : transformation partielle des nanorubans.....   | 78        |
| 2.2.3. Lavage important : échange ionique partiel et décarbonatation.....   | 81        |
| <b>2.3. Origine des nanosphères.....</b>  | <b>82</b> |
| <b>Conclusion du chapitre II.....</b>   | <b>84</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>86</b> |

## **Chapitre III : Des titanates de sodium aux dioxydes de titane.....87**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>89</b>  |
| <b>1. Des titanates de sodium aux acides titaniques.....</b>  | <b>90</b>  |
| <b>1.1. Effet de l'échange ionique sur la formulation (<math>\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+</math>).....</b>      | <b>90</b>  |
| 1.1.1. Synthèses .....  | 90         |
| 1.1.2. Etude par EDX : rapport Na / Ti .....  | 90         |
| 1.1.3. Etude par ATG-MS .....   | 91         |
| 1.1.4. Formulations.....  | 93         |
| <b>1.2. Effet de l'échange ionique sur la structure.....</b>  | <b>93</b>  |
| 1.2.1. Etude de l'espace inter-feuillet par diffraction des rayons X .....  | 93         |
| 1.2.2. Etude des feuillets par spectroscopie Raman.....   | 95         |
| <b>1.3. Réversibilité de l'échange ionique des rubans (<math>\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+</math>) .....</b> | <b>95</b>  |
| <b>2. Des acides titaniques aux <math>\text{TiO}_2</math> après recuit .....</b>                                      | <b>97</b>  |
| <b>2.1. Etude par diffraction des rayons.....</b>   | <b>97</b>  |
| 2.1.1. Les nanotubes .....  | 98         |
| 2.1.2. Les nanorubans.....  | 98         |
| 2.1.3. Les nanosphères .....  | 99         |
| <b>2.2. Etude par spectroscopie Raman.....</b>  | <b>100</b> |
| 2.2.1. Les nanotubes .....  | 100        |
| 2.2.2. Les nanorubans.....  | 101        |
| 2.2.3. Les nanosphères .....  | 102        |
| <b>2.3. Etude morphologique .....</b>   | <b>102</b> |
| 2.3.1. Les nanotubes .....  | 102        |
| 2.3.2. Les nanorubans.....  | 105        |
| <b>2.4. Cas des semi-nanotubes.....</b>   | <b>107</b> |
| 2.4.1. Caractérisation.....   | 107        |
| 2.4.2. Discussion .....   | 108        |
| <b>Conclusion du chapitre III .....</b>   | <b>110</b> |
| <b>Annexe 1 : Synthèses des titanates, des acides titaniques et des dioxydes de titane.....</b>                       | <b>111</b> |
| <b>Annexe 2: Transformation en solution des nanotubes d'acide titanique en <math>\text{TiO}_2</math> anatase.....</b> | <b>112</b> |
| <b>Annexe 3 : Gap des nanorubans de <math>\text{TiO}_2(\text{B})</math> .....</b>                                     | <b>115</b> |
| <b>Référence bibliographique.....</b>   | <b>116</b> |

## **Chapitre IV : Quantification du rapport $\text{TiO}_2$ anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ par spectroscopie Raman.....117**

### ***Introduction.....119***

#### ***1. Détermination des modes de vibration du $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....120***

##### **1.1. Validation de la méthode B3LYP sur le $\text{TiO}_2$ anatase.....120**

###### 1.1.1. Structure ..... 120

###### 1.1.2. Modes de vibration..... 121

##### **1.2. Le $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....123**

###### 1.2.1. Structure ..... 123

###### 1.2.2. Modes de vibration..... 126

#### ***2. Etalonnage des spectres Raman d'anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ par mesures électrochimiques...128***

##### **2.1. Introduction .....128**

###### 2.1.1. Problématique..... 128

###### 2.1.2. Synthèses des $\text{TiO}_2$ et limite de la diffraction des rayons X..... 128

##### **2.2. Quantification par électrochimie.....130**

###### 2.2.1. Dispositif expérimental ..... 130

###### 2.2.2. Etude par électrochimie ..... 131

##### **2.3. Spectroscopie Raman .....133**

###### 2.3.1. Etalonnage..... 133

###### 2.3.2. Limites..... 135

#### ***3. Application : diagrammes ternaires .....135***

##### **3.1. Description de la méthode.....136**

##### **3.2. Des nanotubes aux nanorubans.....138**

###### 3.2.1. Description qualitative des spectres Raman à 400°C et 500°C ..... 138

###### 3.2.2. Quantification des rapports $\text{TiO}_2$ anatase / $\text{TiO}_2(\text{B})$ ..... 139

##### **3.3. Quantification du rapport sphère/ruban.....144**

###### 3.3.1. Mesures Raman ..... 144

###### 3.3.2. Diagramme morphologique ternaire..... 145

### ***Conclusion du chapitre IV.....146***

### ***Annexe 1 : Synthèses des $\text{TiO}_2$ .....148***

### ***Annexe 2 : Détail du calcul .....148***

### ***Annexe 3 : Polarisation des modes $A_g$ .....149***

### ***Bibliographie.....151***

## **Chapitre V : Nanorubans de TiO<sub>2</sub>(B) synthétisés par chimie douce : applications comme électrode négative au sein de batteries lithium-ion...153**

|   |            |
|---|------------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>155</b> |
| <b>1. Densité d'énergie.....</b>  | <b>156</b> |
| <b>1.1. Effet du recuit sur la structure.....</b>   | <b>157</b> |
| 1.1.1. Caractéristiques de l'acide titanique précurseur .....   | 157        |
| 1.1.2. Cristallinité .....  | 158        |
| 1.1.3. Etude par spectroscopie Raman.....   | 159        |
| <b>1.2. Insertion/désinsertion des ions Li<sup>+</sup> dans le TiO<sub>2</sub>(B) .....</b>   | <b>161</b> |
| 1.2.1. Effet du recuit sur la densité d'énergie .....   | 161        |
| 1.2.2. Décomposition des pics d'insertion/désinsertion du TiO <sub>2</sub> (B) .....  | 162        |
| 1.2.3. Origine de l'irréversibilité de la capacité au premier cycle .....   | 164        |
| <b>2. Densité de puissance .....</b>  | <b>167</b> |
| <b>2.1. Performances .....</b>  | <b>168</b> |
| 2.1.1. Effet de la formulation de l'électrode .....   | 168        |
| 2.1.2. Nanorubans de TiO <sub>2</sub> (B) versus TiO <sub>2</sub> (B), Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , anatase et rutile..... | 170        |
| <b>2.2. Facteurs limitants .....</b>  | <b>173</b> |
| 2.2.1. Isolement de certaines cristallites de TiO <sub>2</sub> (B) du réseau électronique.....  | 173        |
| 2.2.2. Conductivités électrique et ionique .....  | 175        |
| <b>3. Perspectives : densité de puissance élevée .....</b>  | <b>176</b> |
| <b>3.1. Les stratégies .....</b>  | <b>176</b> |
| 3.1.1. Enrobage du matériau actif.....  | 176        |
| 3.1.2. Electrodes nanostructurées .....   | 177        |
| <b>3.2. Electrodes de TiO<sub>2</sub> nanostructurées.....</b>  | <b>181</b> |
| 3.2.1. Variétés et morphologies .....   | 181        |
| 3.2.2. Performances électrochimiques.....   | 182        |
| <b>Conclusion du chapitre V .....</b>   | <b>185</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>187</b> |
| <b>Conclusion générale.....</b>   | <b>189</b> |

# INTRODUCTION GENERALE

Impulsée par la conférence de Rio de Janeiro et des Nations Unies sur l'environnement et le développement (CNUED), la sensibilisation au « développement durable » s'est poursuivie avec la conférence de Kyoto en 1997, conduisant à un protocole ratifié à ce jour par 172 pays. 38 pays industrialisés se sont notamment engagés à réduire de 5,2 % leurs émissions de gaz à effet de serre entre 2008 et 2012 par rapport à leurs émissions de 1990. Ces gaz sont le CO<sub>2</sub> provenant du transport et de la production d'énergie, le méthane CH<sub>4</sub> et l'oxyde nitreux N<sub>2</sub>O émanant des industries pétrolières, l'hexafluorure de soufre et les fluorocarbones à la base de la réfrigération.

Pour limiter la production de CO<sub>2</sub>, une des voies, encouragées par les gouvernements et les industries, est la recherche et le développement de véhicules électriques à batterie (VEB) et de véhicules électriques hybrides (VEH). Leur réussite est conditionnée par l'amélioration des systèmes de stockage d'énergie tels que les accumulateurs et les supercondensateurs. Ces dispositifs doivent être viables économiquement, non polluants et non dangereux.

Le dioxyde de titane, relativement abondant dans l'écorce terrestre,<sup>1</sup> bon marché et faiblement toxique, est connu depuis plusieurs décennies comme pigment dans les peintures, les papiers et les plastiques ou comme excipient dans les médicaments. Au début des années 90, un regain d'intérêt pour ce matériau est apparu grâce à ses propriétés intéressantes dans les domaines de la photoactivité et du photovoltaïque.

En marge de ces applications, le dioxyde de titane présente aussi la capacité à stocker des ions lithium à des potentiels compris entre 1,4 V et 2,0 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Il constitue ainsi un candidat d'électrode négative à haut potentiel, en vue de la réalisation de batterie lithium-ion. Parmi les 7 variétés de TiO<sub>2</sub> stables à pression ambiante, l'anatase et le TiO<sub>2</sub>(B) sont les plus prometteuses, avec des capacités variant respectivement, de 0,5 à 0,72<sup>2, 3</sup> et de 0,7 à 0,82<sup>4, 5</sup> Li<sup>+</sup> par TiO<sub>2</sub> suivant la taille des cristallites. A la différence de l'anatase, l'insertion d'ions Li<sup>+</sup>

---

<sup>1</sup> Gambogi J. ; *US Geological Survey* ; (2003).

<sup>2</sup> Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* ; **129** (2007) p.4323.

<sup>3</sup> Hardwick L. J., Holzapfel M., Novák P., Dupont L., Baudrin E.; *Electrochim. Acta* ; **52** (2007) p.5357.

<sup>4</sup> Brohan L., Marchand R.; *Solid State Ionics* ; **9-10** (1983) p.419.

<sup>5</sup> Armstrong A. R., Armstrong G., Canales J., Bruce P. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* ; **43** (2004) p.2286.

au sein du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , n'entraîne pas de changement de phase, ni de distorsions majeures,<sup>6</sup> ce qui contribue à sa bonne cyclabilité.<sup>7</sup>

Il est couramment admis que la diffusion chimique à l'état solide des ions  $\text{Li}^+$  et des électrons de la surface jusqu'au centre des particules actives est l'étape qui limite les cinétiques de charge/décharge pour les microparticules. Afin d'augmenter la densité de puissance des matériaux d'insertion pour batterie, une des voies consiste à diminuer la taille des cristallites en mettant en œuvre des nanomatériaux.

Une voie originale, initiée par Kasuga et al.<sup>8</sup> permet la synthèse par chimie douce de nanoparticules d'oxyde de titane. La méthode est divisée en trois étapes. Elle génère successivement deux intermédiaires que sont (i) le titanate de sodium  $(\text{NaOH})_x\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$  en solution de soude concentrée et (ii) l'acide titanique  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_z$  en solution faiblement acide. Un recuit permet la déshydratation de l'acide titanique en (iii)  $\text{TiO}_2$  de variété anatase et/ou  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . L'avantage de cette synthèse est qu'elle permet d'obtenir des dioxydes de titane dont la morphologie est semblable à celle des titanates précurseurs.

Ce manuscrit de thèse, inspirée des travaux de Kasuga et al.,<sup>8</sup> est divisé en cinq parties.

Le chapitre I se limite à une étude bibliographique. Les variétés de  $\text{TiO}_2$  sont décrites de manières succinctes ainsi que leurs propriétés et leurs applications. Après un descriptif de la condensation des espèces en solution, l'état de l'art de la synthèse de type « Kasuga » est présentée et les problématiques sont dégagées.

Le chapitre II est consacré à la description du premier intermédiaire qu'est le titanate de sodium synthétisé à reflux. Différentes morphologies ont été observées, des nanotubes aux nanorubans en passant par les nanosphères amorphes. L'obtention sélective des différentes morphologies a été reliée aux paramètres expérimentaux. D'autre part, l'étude de microscopie électronique en transmission a permis de proposer que la structure des nanotubes et nanorubans est analogue à celle de la pseudo- lépidocrocite. Les mécanismes de croissance en solution et les variétés rencontrées seront détaillés.

Le chapitre III se focalise sur la transformation des titanates de sodium précurseurs en acide titanique après échange ionique, puis des acides titaniques en dioxyde de titane. L'impact de ces deux traitements sur la composition, la morphologie et la variété des composés sera clarifié. L'origine du mélange anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  sera notamment explicitée.

---

<sup>6</sup> Nussli G., Yoshizawa K., Yamabe T.; *J. Mater. Chem.*; **7** (1997) p.2529.

<sup>7</sup> Inaba M., Oba Y., Niina F., Murota Y., Ogino Y., Tasaka A., Hirota K.; *J. Power Sources* ; **189** (2009) p.580.

<sup>8</sup> Kasuga T., Hiramatsu M., Hosun A., Sekino T., Niihara K.; *Langmuir* ; **14** (1998) p.3160.



Le chapitre IV présente une méthode simple de quantification du rapport anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  par spectroscopie Raman. Le rapport des deux raies les plus intenses de chacun des deux polytypes a été corrélé au rapport des deux espèces en utilisant la quantification issue des résultats d'électrochimie. La spectroscopie Raman vis à vis de la détection de l'anatase est sept fois plus sensible que l'électrochimie, et est particulièrement précise pour les échantillons contenant beaucoup de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Lorsque l'échantillon est majoritairement constitué d'anatase, cette technique sera complétée par des mesures électrochimiques au sein de batteries lithium. La détermination du rapport anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  à 400°C et 500°C permettra notamment de remonter au diagramme morphologique ternaire *tube-ruban-sphère* des titanates de sodium dont sont issus les oxydes de titane.

Enfin, le chapitre V se concentre sur les performances électrochimiques des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , au sein de batteries lithium métal. En premier lieu, l'impact du recuit sur la cristallinité du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanométrique et la densité d'énergie de l'électrode composite sera notamment étudié. Dans un deuxième temps, la densité de puissance sera reliée à la formulation de l'électrode, avant de présenter les perspectives de nano-structuration d'électrodes afin d'obtenir des systèmes à fortes densités d'énergie et de puissance.



***CHAPITRE I :***

**LES OXYDES DE TITANE :**

**PROPRIETES, APPLICATIONS ET SYNTHESSES**

# SOMMAIRE

## Chapitre I : Les oxydes de titane : propriétés, applications et synthèses

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Les variétés allotropiques de dioxyde de titane.....</b>                    | <b>7</b>  |
| 1.1. Les 11 variétés de $\text{TiO}_2$ .....                                      | 8         |
| 1.2. $\text{TiO}_2$ rutile .....  | 9         |
| 1.3. $\text{TiO}_2$ anatase .....   | 10        |
| 1.4. $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....   | 11        |
| <b>2. Propriétés et applications des dioxydes de titane.....</b>                  | <b>12</b> |
| 2.1. Propriétés optiques .....  | 12        |
| 2.2. Structure électronique .....   | 13        |
| 2.3. La photoactivité.....  | 13        |
| 2.4. Les accumulateurs .....  | 14        |
| 2.4.1. Les différentes technologies de stockage d'énergie .....                   | 14        |
| 2.4.2. Accumulateurs fonctionnant en milieu organique .....                       | 15        |
| 2.4.3. Accumulateur utilisant le $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....                   | 20        |
| 2.4.3.1. En milieu organique .....  | 20        |
| 2.4.3.2. En milieu aqueux.....  | 21        |
| <b>3. Condensation des oxydes de titane en solution .....</b>                     | <b>22</b> |
| 3.1. Généralité.....  | 23        |
| 3.1.1. Hydrolyse des cations.....   | 23        |
| 3.1.2. Mécanisme de réaction de condensation.....                                 | 25        |
| 3.1.3. Synthèse en solution : thermohydrolyse et voie hydrothermale .....         | 26        |
| 3.2. Synthèse type Kasuga : du nanotitanate de sodium au $\text{nanoTiO}_2$ ..... | 27        |
| 3.2.1. Les nanotitanates .....  | 27        |
| 3.2.1.1. Description des synthèses des nanorubans de titanate de sodium .....     | 27        |
| 3.2.1.2. Morphologies .....   | 29        |
| 3.2.1.3. Mécanismes de formation.....   | 30        |
| 3.2.1.4. Hypothèses structurales .....  | 32        |
| 3.2.2. Du nanotitanate au $\text{TiO}_2$ .....                                    | 34        |
| 3.2.2.1. Transformation par échange ionique et recuit .....                       | 34        |
| 3.2.2.2. Relations entre nanotitanate et $\text{TiO}_2$ .....                     | 35        |
| <b>Conclusion du chapitre I.....</b>  | <b>37</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>39</b> |

## 1. Les variétés allotropiques de dioxyde de titane

Le titane fut découvert en 1791, en Angleterre, par William Gregor qui a détecté le nouvel élément dans le minerai d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ) en analysant des sables de la rivière Helford (Grande Bretagne). Il fut redécouvert quelques années plus tard par un chimiste allemand, Heinrich Klaporth, dans un minerai de rutil. Il lui donna le nom de titane,<sup>1</sup> en référence aux fils de la Terre et du Ciel dans la mythologie grecque, les Titans.

Le titane est le 9<sup>ème</sup> élément le plus abondant sur Terre (0,44% à 0,60% de la croûte terrestre selon les estimations) et se classe au 4<sup>ème</sup> rang dans la liste des métaux de transition après le fer. Il est extrait de différents minerais, principalement d'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$  – réserve mondiale estimée à 1 milliard de tonnes d'équivalent  $\text{TiO}_2$ ) et de rutil ( $\text{TiO}_2$  – réserve mondiale estimée à 230 millions de tonnes).<sup>2</sup> La production annuelle est de 4,5 millions de tonnes provenant principalement d'Australie, du Canada, d'Afrique du Sud et de Norvège. Deux procédés industriels de transformation des minerais sont utilisés : le procédé au sulfate<sup>3</sup> et le procédé au chlore.<sup>4</sup>

Les oxydes de titane, de par leur faible coût et leur faible toxicité, sont constamment présents dans notre quotidien, comme pigments dans les peintures, papiers, plastiques, comme excipients dans les médicaments, etc. Au cours de la dernière décennie, les oxydes de titane ont fait l'objet d'un engouement particulier auprès de la communauté scientifique.<sup>5,6</sup> Ceci s'explique par le développement de plusieurs applications pour l'essentiel dans le domaine de la photoactivité : photocatalyse hétérogène,<sup>7-9</sup> photohydrophilicité<sup>10,11</sup> et cellules photovoltaïques à colorant (ou cellule de Grätzel).<sup>12-15</sup> En marge de ces applications, le dioxyde de titane peut également être utilisé comme électrode négative pour batterie lithium-ion.

Le premier chapitre, de nature bibliographique, est divisé en trois parties. Dans un premier temps, les différentes variétés de dioxyde de titane seront présentées. L'accent portera sur les oxydes de titane de variétés rutil, anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Ces trois variétés sont les seules rencontrées expérimentalement au cours des chapitres suivants. La deuxième partie de ce chapitre décrira les propriétés générales, optique et électronique du  $\text{TiO}_2$  puis ses applications. Les accumulateurs feront l'objet d'une description approfondie. Cette technologie est, en effet, celle que nous avons choisie d'étudier au chapitre III. Enfin, une description portant sur la condensation des oxydes de titane en solution permettra d'introduire les travaux initiés en 1997 par Kasuga et al.<sup>134</sup> Cette technique de synthèse sera étudiée de manière expérimentale

au cours des chapitres suivants. Elle conduit à de l'oxyde de titane nanométrique, les matériaux nanométriques faisant l'objet d'un intérêt croissant notamment en raison de leur faculté d'accroître les densités d'énergie et de puissance des systèmes de stockage d'énergie.

### 1.1. Les 11 variétés de TiO<sub>2</sub>

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées. Sept sont stables à température et à pression ambiante : la hollandite (TiO<sub>2</sub>(H)),<sup>16</sup> le TiO<sub>2</sub>(B),<sup>17,18</sup> la ramsdellite (TiO<sub>2</sub>(R)),<sup>19</sup> l'anatase,<sup>20,21</sup> la brookite,<sup>22</sup> le rutile<sup>23</sup> et la columbite isotype à  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> (ou TiO<sub>2</sub>-II, columbite),<sup>24,25</sup> quatre ne sont stables qu'à haute pression : la baddeleyite (TiO<sub>2</sub>-III),<sup>26</sup> le TiO<sub>2</sub> type OI,<sup>26</sup> le TiO<sub>2</sub> type OII (cotunnite)<sup>27</sup> et le c-TiO<sub>2</sub> (type CaF<sub>2</sub>).<sup>28</sup> Le tableau 1 regroupe par ordre croissant de densité, les paramètres cristallins des TiO<sub>2</sub> et le nombre de motifs **Z** par maille.

**Tableau 1 : Paramètres cristallins et densité massique des variétés de TiO<sub>2</sub>.**

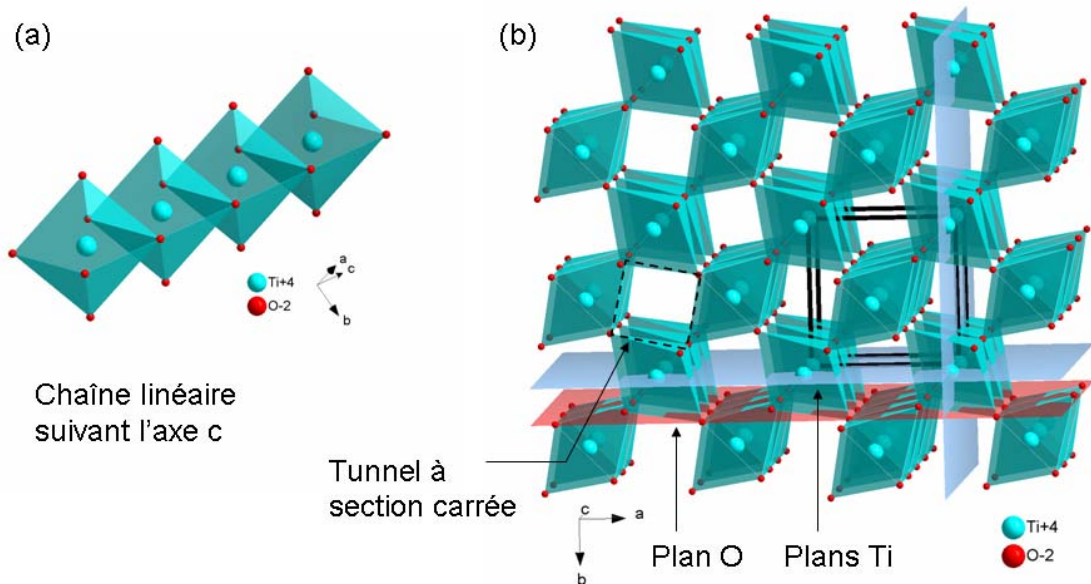
|                        | a(Å)   | b(Å)   | c(Å)   | $\beta(^{\circ})$ | V(Å <sup>3</sup> ) | Z | d    |
|------------------------|--------|--------|--------|-------------------|--------------------|---|------|
| TiO <sub>2</sub> (H)   | 10,182 | 10,182 | 2,966  | 90                | 307,49             | 8 | 3,45 |
| TiO <sub>2</sub> (B)   | 12,163 | 3,735  | 6,513  | 107,29            | 282,51             | 8 | 3,76 |
| TiO <sub>2</sub> (R)   | 4,9022 | 9,459  | 2,9583 | 90                | 137,18             | 4 | 3,87 |
| Anatase                | 3,777  | 3,777  | 9,501  | 90                | 135,54             | 4 | 3,92 |
| Brookite               | 9,174  | 5,449  | 5,138  | 90                | 256,84             | 8 | 4,13 |
| Rutile                 | 4,594  | 4,594  | 2,9586 | 90                | 62,44              | 2 | 4,25 |
| TiO <sub>2</sub> (II)  | 4,531  | 5,498  | 4,9    | 90                | 122,07             | 4 | 4,35 |
| TiO <sub>2</sub> (III) | 4,606  | 4,986  | 4,933  | 99,17             | 111,84             | 4 | 4,75 |
| TiO <sub>2</sub> OI    | 9,046  | 4,834  | 4,621  | 90                | 202,07             | 8 | 5,25 |
| TiO <sub>2</sub> OII   | 5,163  | 2,9898 | 5,966  | 90                | 92,09              | 4 | 5,76 |
| c-TiO <sub>2</sub>     | 4,516  | 4,516  | 4,516  | 90                | 92,10              | 4 | 5,76 |

À l'exception de la baddeleyite, le titane exerce dans tous ces composés une coordination oxygénée octaédrique et la structure des TiO<sub>2</sub> ne diffère que par le mode d'association des octaèdres TiO<sub>6</sub> qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou par des sommets. La variété métastable de type baddeleyite est obtenue sous une pression de 28 GPa. Dans cette structure, le titane exerce une coordination sept, comparable à celle du zirconium dans ZrO<sub>2</sub>. L'arrangement atomique des TiO<sub>2</sub> de variété anatase et TiO<sub>2</sub> (B) peut se décrire à partir d'un empilement compact cubique faces centrées de type NaCl. Les plans hexagonaux distordus constitués d'atomes de titane puis d'atomes d'oxygène sont empilés selon la direction [1 1 1]. Toutefois, ces plans contiennent des lacunes (notées □) sur le réseau cationique et parfois sur le réseau anionique de sorte que la formulation générale s'écrive (Ti □<sub>1+x</sub>)(O<sub>2</sub>□<sub>x</sub>) avec x = 0

pour l'anatase et  $x = 0,25$  pour le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Il est à noter que le rutile adopte une formulation  $(\text{Ti}_{1-x})(\text{O}_{2-x})$  avec  $x = 0$ , identique à l'anatase mais dans un empilement hexagonal compact. Ces lacunes, importantes pour les applications telles que l'électrochromisme ou le stockage électrochimique et dans lesquelles des ions peuvent venir se loger (voir §2.4), influent sur la densité massique des  $\text{TiO}_2$ . Les variétés rutile, anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  qui seront rencontrées au cours de ce travail, sont décrites dans les paragraphes suivants.

## 1.2. $\text{TiO}_2$ rutile

Le rutile est, avec l'anatase, la variété la plus répandue. Sa structure peut se décomposer ainsi. Chaque octaèdre  $\text{TiO}_6$  partage deux arêtes opposées avec des octaèdres adjacents pour former des chaînes se développant selon l'axe  $c$  (Figure 1(a)). Chaque chaîne est reliée à quatre chaînes voisines par mise en commun de sommets (Figure 1(b)).



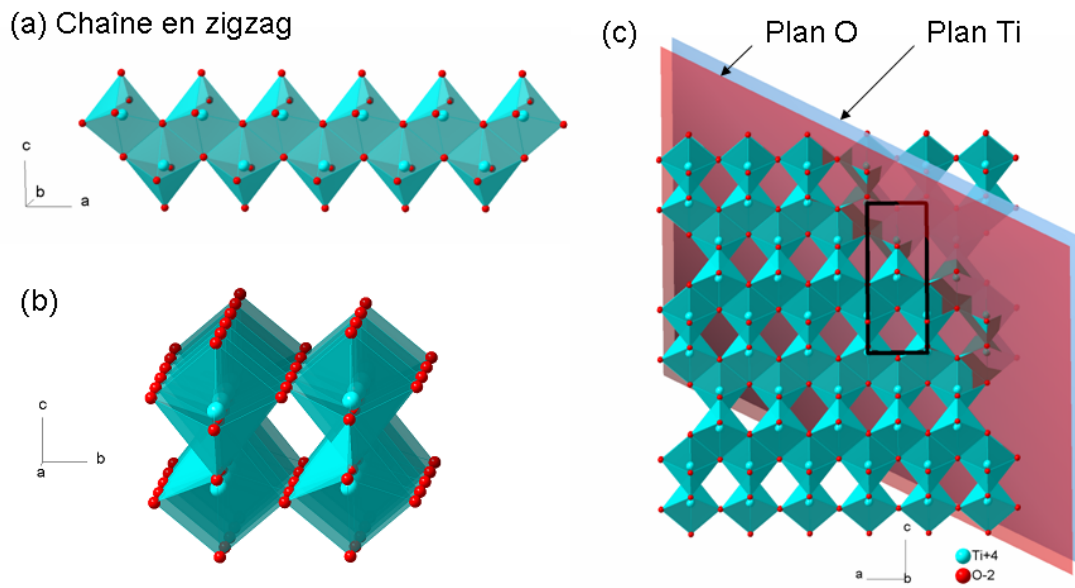
**Figure 1 : Structure du rutile, (a) chaîne linéaire suivant l'axe  $c$ , (b) maille faisant apparaître les plans O et les plans Ti ainsi que les tunnels de section carrée.**

Les plans d'oxygène et les plans titane-lacune, se développant suivant les plans (100) et (010), sont séparés par une distance faible de  $d_{100} = 1,148 \text{ \AA}$ , conférant au rutile une densité massique élevée ( $d = 4,24$ ). Les lacunes sur le réseau de titane font apparaître des tunnels à section carrée selon [001].

S. Anderson<sup>29</sup> a montré que le  $\text{TiO}_2$  rutile pouvait se transformer sous pression en  $\text{TiO}_2(\text{II})$  de densité supérieure.

### 1.3. TiO<sub>2</sub> anatase

La structure de l'anatase peut se décrire ainsi. Les octaèdres TiO<sub>6</sub> sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe *a*, en zigzag selon l'axe *c* (Figure 2(a)). Ce type de chaîne est aussi rencontré dans la variété TiO<sub>2</sub>(B) et dans certains titanates de sodium. L'association des chaînes par mise en commun de sommets (selon l'axe *b*) constitue des blocs (Figure 2(b)) qui s'associent selon l'axe *c* par mise en commun d'arêtes pour former un réseau tridimensionnel (Figure 2(c)).



**Figure 2 : Structure de l'anatase : (a) chaîne en zig-zag, (b) association suivant *b* de deux chaînes en zig-zag, (c) structure dans le plan [010].**

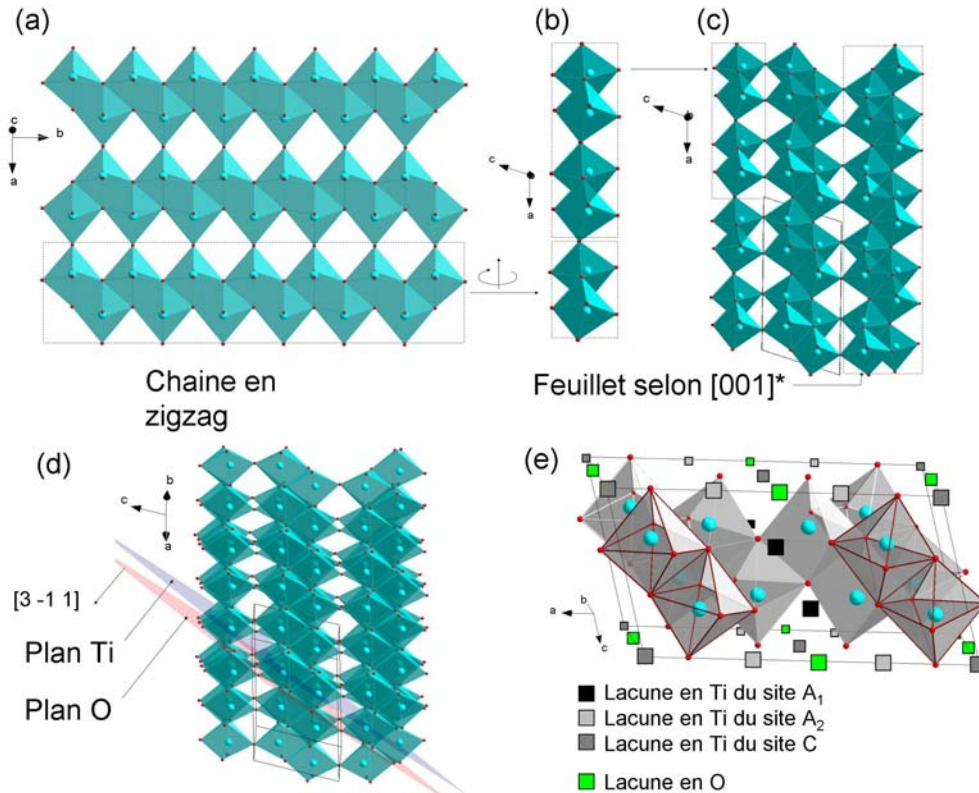
Les plans d'atomes d'oxygène et les plans titane-lacune sont clairement visibles selon l'axe [11-2], ils sont séparés par une distance  $d_{11-2}$  égale à 1,166 Å supérieure à celle du rutile d'où une densité plus faible ( $d = 3,92$ ). Les lacunes dans les plans cationiques font apparaître des tunnels selon deux directions cristallographiques symétriquement identiques [100] et [010]. Par calcination entre 630 et 1050°C, l'anatase se transforme de manière irréversible en TiO<sub>2</sub> rutile, variété thermodynamiquement plus stable.<sup>30-33</sup> Cette transformation de phase intervient à une température plus élevée lorsque les cristallites sont de grandes dimensions traduisant la compétition qui existe entre les énergies de surface et de volume.<sup>34</sup>



## 1.4. $\text{TiO}_2(\text{B})$

Le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a été découvert dans la nature par Banfield et al.<sup>35</sup> Un modèle structural a été proposé pour la première fois par R. Marchand et al.<sup>17</sup> en 1980 puis affiné par des méthodes théoriques,<sup>36</sup> par diffraction des rayons X<sup>37</sup> et par diffraction des neutrons.<sup>38</sup> Il doit son nom à la structure isotype de  $\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_2$  (Bronze).

De manière analogue à l'anatase, l'arrangement du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  peut se décrire en 3 étapes. Les octaèdres de  $\text{TiO}_6$  sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne qui se développe selon l'axe **b** et en zigzag selon l'axe **a** (Figure 3(a)). L'association des chaînes par mise en commun de sommets selon l'axe **a** est présentée sur les figures (a,b). Enfin, comme représenté sur la figure 3(c), les plans (001) sont liés selon l'axe **c** par des arêtes et par des sommets.



**Figure 3 : Structure du  $\text{TiO}_2(\text{B})$**

Selon l'axe  $[3 -1 1]$ , les plans d'atomes d'oxygène ( $\text{O}_8 \square$ ) et les plans titane-lacune ( $\text{Ti} \square$ ) sont séparés par une distance  $d_{3-11}$  égale à 1,154 Å légèrement plus petite que dans le cas de l'anatase (Figure 3(d)). La présence de lacunes sur le réseau d'oxygène est une particularité du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  que l'on ne retrouve pas dans les variétés les plus communément rencontrées (rutile, anatase, brookite). Cette spécificité, à l'origine de la faible densité du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , engendre la formation de tunnels dans les trois directions cristallographiques. La figure 3(e) présente les lacunes en titane, baptisées  $A_1$ ,  $A_2$  et C,<sup>39,105</sup> comptant respectivement pour 2, 1 et 2 lacunes

par maille, les lacunes en oxygène ne comptant que pour une lacune par maille. La notation peut alors s'écrire  $(\text{Ti}_4 \square_5)(\text{O}_8 \square)$ .

La variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$  se condense en anatase au-dessus de  $550^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique.<sup>39,40</sup> Cette transformation implique l'élimination de lacunes anioniques et cationiques selon  $(\text{Ti}_4 \square_5)(\text{O}_8 \square) \Rightarrow (\text{Ti}_4 \square_4)(\text{O}_8)$  de sorte qu'il n'y a pas de changement de composition. Elle résulte de cisaillements cristallographiques caractérisés par un vecteur de cisaillement de direction  $[-2\ 0\ -3]_{\text{TiO}_2(\text{B})}$ . Les plans de cisaillement sont des plans  $(-201)_{\text{TiO}_2(\text{B})}$ . Aux plans  $(-201)$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  correspondent ainsi les plans  $(10\bar{3})$  de l'anatase (Figure 4).<sup>39,41</sup>

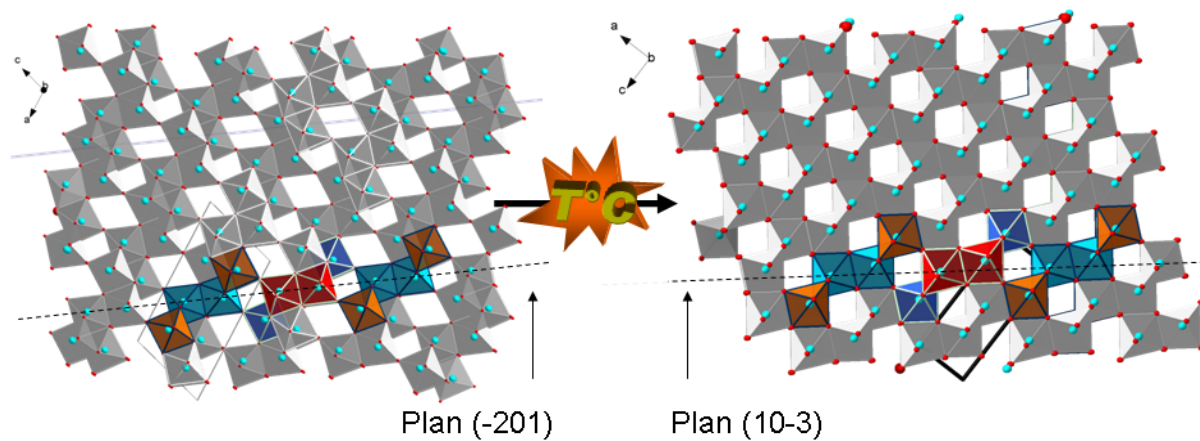


Figure 4 : Transformation du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en anatase.

## 2. Propriétés et applications des dioxydes de titane

### 2.1. Propriétés optiques

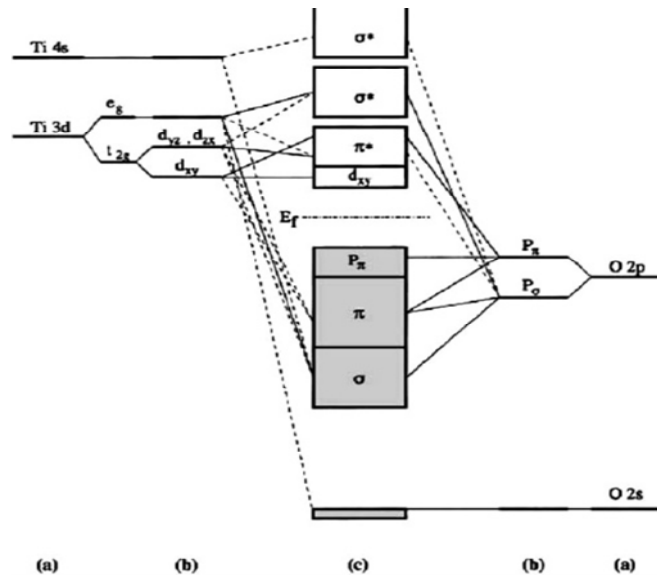
Les différentes variétés de dioxyde de titane ont un indice de réfraction  $n$  élevé dans le visible. Il résulte, par relation de causalité donnée par la relation de Kramer-König, d'une forte absorption dans l'UV (voir §2.2). La relation empirique de Gladstone-Dale relie  $n$  à la densité massique  $\rho$  du  $\text{TiO}_2$  selon l'équation  $n = 1 + 0,4\rho$ . La variété rutil possède ainsi un indice de réfraction  $n$  proche de 2,66 plus élevé que celui de la variété anatase ( $n \sim 2,54$ ). Cette dépendance vis-à-vis de la densité massique est liée à la densité de sites d'absorption qui est plus importante dans les variétés denses.

De par son indice de diffusion élevé dans le visible, le dioxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Avec une production annuelle de 4,5 à 5 millions de tonnes, le marché se divise en trois secteurs d'activité : pigments de peinture (59%), charges de papiers (13%), résines et fibres de plastique (20%). Grâce à son absorption importante dans l'UV, le dioxyde de titane est aussi abondamment utilisé dans les crèmes solaires comme absorbeur UV.

## 2.2. Structure électronique

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur. Les niveaux énergétiques du haut de la bande de valence sont principalement constitués des orbitales  $2p$  des atomes d'oxygène (d'où la notation  $p_\pi$ ), tandis que le bas de sa bande de conduction est formé en grande partie par les orbitales  $3d$  des atomes de titane (d'où la notation  $d$ ). La figure 5 présente en détails les interactions formant les différentes orbitales moléculaires dans l'anatase,<sup>42</sup> les traits en pointillés représentent des contributions faibles et les traits pleins les fortes contributions.

**Figure 5 : Structure électronique schématique de  $\text{TiO}_2$  anatase, (a) niveaux atomiques, (b) éclatements des niveaux sous l'effet du champ cristallin, (c) niveaux d'interactions.**



La largeur de bande interdite  $E_g$  est de l'ordre de 3,1 eV :  $E_g(\text{Rutile}) = 3,0 \text{ eV}$ ,<sup>43</sup>  $E_g(\text{Anatase}) = 3,2 \text{ eV}$ ,<sup>44</sup>  $E_g(\text{TiO}_2(\text{B})) = 3,22 \text{ eV}$ ,<sup>45,46</sup> d'où l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  comme filtre UV dans les crèmes solaires par exemple.<sup>47</sup>

## 2.3. La photoactivité

D'un côté, la structure électronique et plus précisément le gap d'environ 3,1 eV des  $\text{TiO}_2$  engendrent sous irradiation UV la création de paires électron-trou dans le semi-conducteur. De l'autre, la position relative de ces bandes d'énergie, propice à la séparation de ces paires électron-trou en présence d'eau, permet au  $\text{TiO}_2$  de jouer le rôle d'accepteur et/ou de donneur d'électrons. De ces deux processus découle un grand nombre d'applications dans les domaines de la photocatalyse hétérogène<sup>7-9</sup> et de la photohydrophilicité.<sup>10,11</sup> Une autre application, liée à la photoactivité, a pris son essor au début des années 90. Elle concerne le photovoltaïque avec les cellules solaires à colorant (ou cellules de Grätzel).<sup>12-15</sup> Le rôle du dioxyde de titane n'est alors pas d'absorber la lumière mais de séparer les paires électron-trou

en collectant les électrons photogénérés par le colorant. La figure 6 rassemble les applications du  $\text{TiO}_2$  en lien avec la photoactivité.

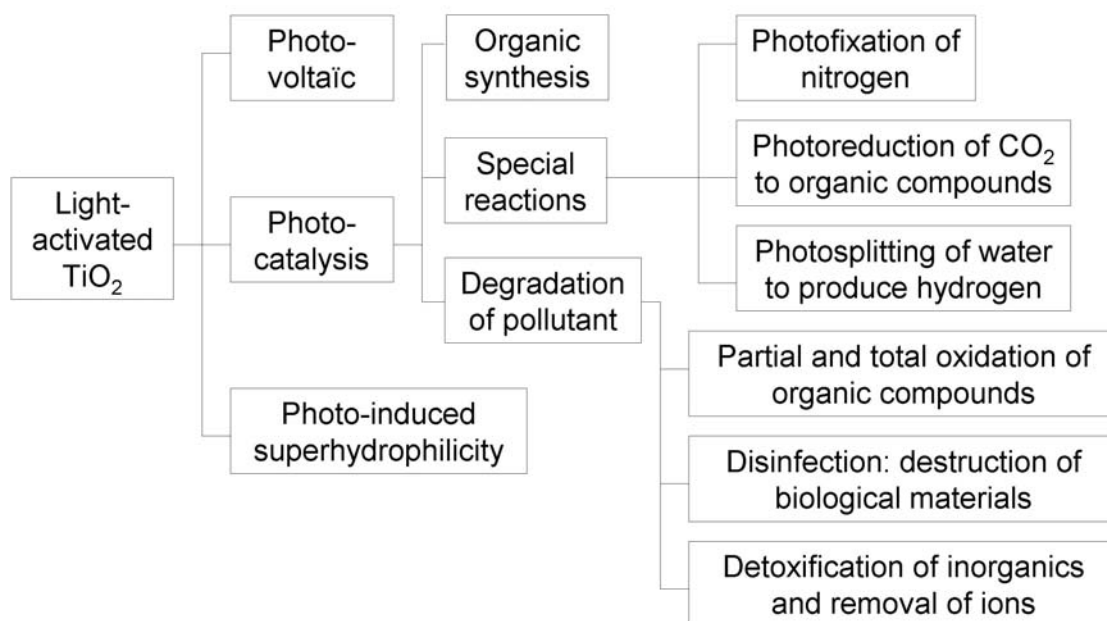


Figure 6 : Les processus photo-induits utilisant le dioxyde de titane.<sup>48</sup>

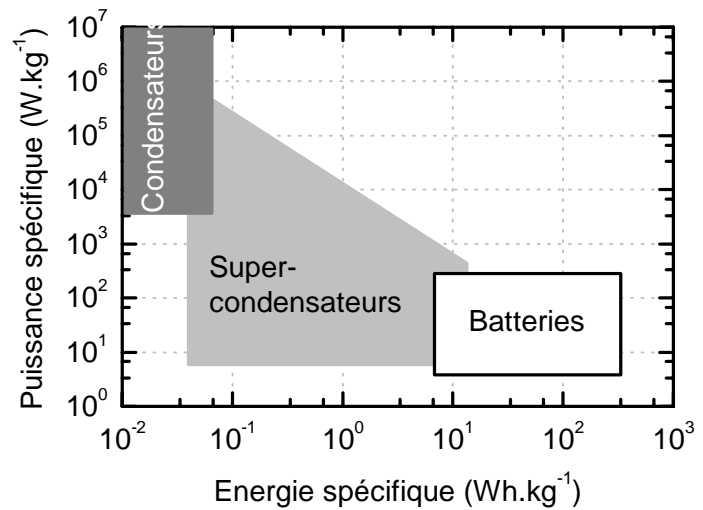
## 2.4. Les accumulateurs

Certaines variétés de  $\text{TiO}_2$  sont susceptibles de stocker des ions lithium au sein de leur structure. Cette propriété est notamment intéressante pour la réalisation d'accumulateurs. Faisant l'objet du chapitre V, cette dernière application est développée ci-dessous.

### 2.4.1. Les différentes technologies de stockage d'énergie

Les batteries, les supercondensateurs et les condensateurs sont tous des systèmes capables de stocker de l'énergie. Dans les batteries, l'énergie chimique est convertie en énergie électrique. Dans les supercapacités, le stockage de l'énergie intervient sous forme de séparation d'espèces chimiques chargées à une interface polarisée entre une électrode solide et un électrolyte. Enfin, dans les condensateurs, la séparation des charges électriques a lieu à travers un isolant comme un polymère ou une couche d'oxyde. Chaque type de générateur d'électricité fournit une combinaison différente de densité de puissance et de densité d'énergie (Figure 7).<sup>49</sup>

**Figure 7 : Comparaison énergétique entre les différents modes de stockage d'énergie : diagramme de Ragone.<sup>50</sup>**



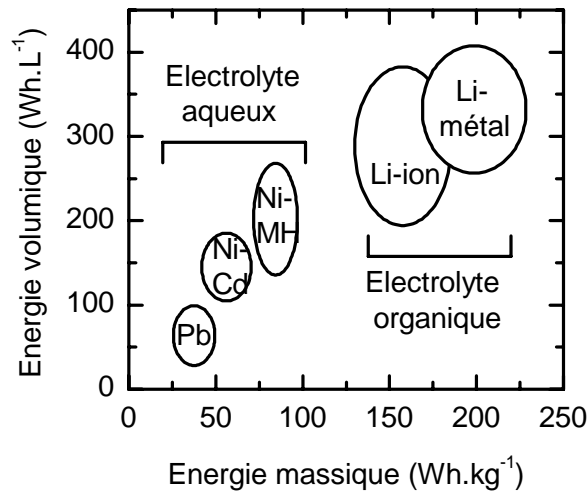
Puisque les charges sont stockées à la surface des matériaux actifs, les condensateurs et les supercondensateurs développent des densités de puissance élevées. La densité d'énergie de ces systèmes est par contre limitée. A l'inverse, une batterie stocke l'énergie électrochimique dans le volume des matériaux actifs, leur conférant ainsi une densité d'énergie élevée. Toutefois, la charge et la décharge ne peuvent s'effectuer à un régime élevé d'où une faible densité de puissance.

Toutes les batteries ont trois composants : une anode (électrode négative), une cathode (électrode positive) et un électrolyte séparant les deux électrodes. Les batteries sont classées selon deux catégories : les batteries primaires ne sont pas rechargeables (carbon-zinc, alcaline, oxyde d'argent et quelques batteries lithium métal), les accumulateurs ou batteries secondaires sont rechargeables jusqu'à plus de 1000 fois suivant l'usage et le type de batterie. Puisque les  $TiO_2$  synthétisés aux chapitres II et III seront testés en milieu organique, seuls les accumulateurs fonctionnant avec des électrolytes organiques seront détaillés par la suite.

#### **2.4.2. Accumulateurs fonctionnant en milieu organique**

A l'inverse des électrolytes aqueux, les électrolytes organiques possèdent le double inconvénient de présenter une faible conductivité ionique ( $\sigma \sim 10 mS.cm^{-1}$ , soit 100 fois moins que la conductivité des électrolytes aqueux) et de réagir à l'air. Cependant, ils sont largement étudiés car ils autorisent des tensions entre les électrodes pouvant atteindre 4 V actuellement grâce à leur gamme de stabilité plus large en potentiel (contre 1,23 V théoriquement avec des électrolytes aqueux). Cette propriété confère aux accumulateurs fonctionnant avec des électrolytes organiques des énergies massiques et volumiques supérieures aux technologies utilisant des électrolytes aqueux (Figure 8). Ils sont baptisés accumulateur au lithium en

référence au sel de lithium qui est dissout dans le solvant de l'électrolyte et qui constitue le vecteur d'énergie.

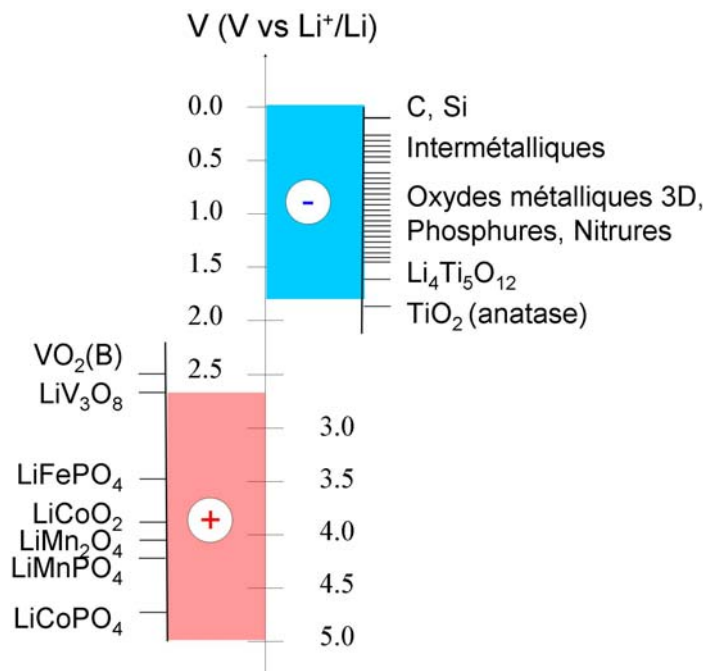


**Figure 8 : Comparaison énergétique de divers accumulateurs.<sup>51</sup>**

On distingue la technologie "*lithium métal*" où l'électrode négative est composée de lithium métallique (matériau qui pose des problèmes de sécurité: explosion résultant de la formation de dendrites de lithium qui provoque des court-circuits), et la technologie "*lithium ion*", où le lithium reste à l'état ionique dans l'électrolyte et les deux électrodes.

Il existe une vaste gamme de matériaux interagissant à des potentiels variés avec les ions lithium de l'électrolyte (Figure 9).

**Figure 9 : Gammes de potentiel accessibles par des électrodes utilisées dans les accumulateurs lithium ion.<sup>52</sup>**



Les matériaux peuvent être scindés en quatre catégories suivant leur mode d'interaction avec les ions lithium : les alliages binaires (Li<sub>x</sub>Si, Li<sub>x</sub>Sn, Li<sub>x</sub>Al ...), les intermétalliques (Li<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>Sb,

...), les oxydes métalliques/phosphures/nitrures à réaction de conversion ( $\text{Li}_x\text{CuO}$ ,  $\text{Li}_x\text{CoS}$ ,  $\text{Li}_x\text{FeF}_2$ , ...) et les matériaux d'insertion (Graphite  $\text{Li}_x\text{C}$ ,  $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $\text{Li}_{1-x}\text{FePO}_4$  ...) dont les structures peuvent accueillir les ions  $\text{Li}^+$ .

Grâce à leur aptitude à stocker une grande quantité de lithium, les alliages binaires métal lithium,  $\text{Li}_x\text{M}_y$  (notés Si sur la figure 9) présentent un fort intérêt dans les batteries lithium-ion en raison des densités d'énergie importantes.<sup>53,54</sup> A titre d'exemple, les composés Sn et Si accommodent le lithium jusqu'à  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  ( $993 \text{ mAh.g}^{-1}$ )<sup>55,56</sup> et  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  ( $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$ ).<sup>57</sup> Malheureusement, la conséquence d'une telle quantité de lithium intercalée est un changement important de volume (de 200 à 300 %) accompagnant la formation de l'alliage et conduisant à la détérioration rapide de l'électrode et donc à une mauvaise cyclabilité. Il est à noter que l'aluminium, employé généralement comme collecteur de courant pour l'électrode positive, a un potentiel initial de 1,37 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ,<sup>58</sup> et forme avec le lithium un alliage  $\text{Li}_x\text{Al}$  vers 0,37 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  cyclé typiquement entre  $x = 10\%$  et  $x = 46\%$  ( $740 \text{ mAh.g}^{-1}$ ).<sup>59</sup>

Une autre catégorie d'électrode négative est constituée par les intermétalliques dont la composition chimique est modifiée au cours du cyclage. Ce phénomène est connu sous le terme de réaction de déplacement. Le principe de stockage est le suivant. Soit **AB** un intermétallique binaire. Le déplacement d'un métal A par réduction de lithium conduit à la formation d'un matériau composite formé d'un métal A déplacé avec un alliage **Li<sub>x</sub>B**. On peut citer les composés binaires  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ,  $\text{InSb}$  ou  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ .<sup>60-62</sup> Comparés aux alliages purs, les intermétalliques affichent, certes, une plus faible capacité mais ils présentent une expansion de volume diminuée lors de la réduction par le lithium. A titre d'exemple, l'électrode  $\text{Li}_x\text{In}_{1-y}\text{Sb}$  ( $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 1$ ) possède une expansion de 46% contre 200-300% pour les alliages  $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$  et  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ . Cependant, cet élégant concept souffre encore d'une faible cyclabilité.

Une quatrième catégorie d'électrode négative est constituée par les oxydes métalliques tels que  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{FeO}$ . Ils n'ont pas de sites disponibles pour le lithium (ce ne sont pas des matériaux d'insertion) et les éléments métalliques ne forment pas d'alliage avec le lithium. Cependant, ils réagissent selon la relation générale  $\text{MO} + 2\text{Li}^+ + 2e^- \leftrightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{M}^0$  conduisant à la formation d'un matériau composite constitué de nanoparticules métalliques dispersées dans une matrice amorphe  $\text{Li}_2\text{O}$ .<sup>63</sup> La capacité est de l'ordre de  $700 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec une très bonne réversibilité. D'autres exemples de réaction de conversion ont été reportés

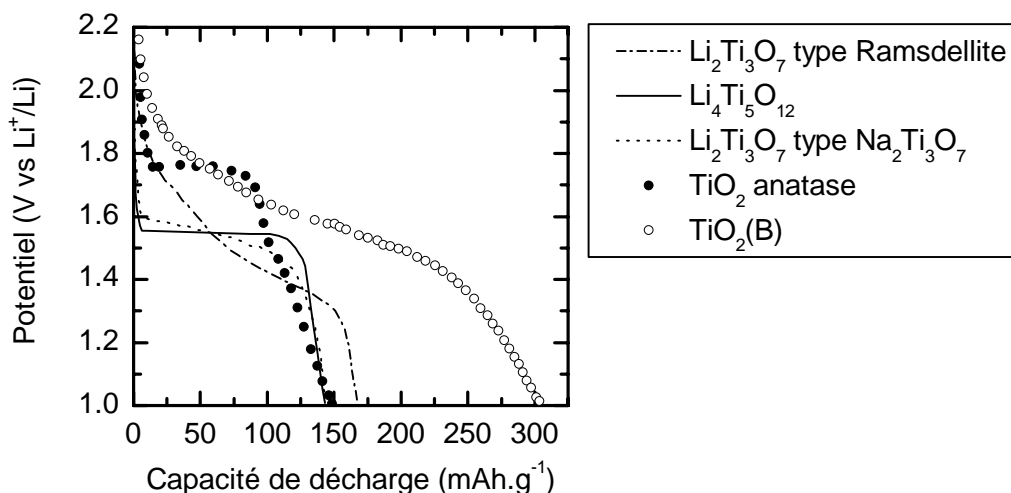
pour les hydrures, les phosphures, les sulfures et les fluorures. Leur polarisation<sup>i</sup>  $\Delta U$  entre la charge et la décharge est très variable; celle des sulfures, des oxydes métalliques et des fluorures est importante ( $\Delta U = 0,6, 0,8$  et  $1,5$  V pour  $\text{Li}_x\text{CoS}$ ,  $\text{Li}_x\text{CoO}$  et  $\text{Li}_x\text{FeF}_2$  respectivement),<sup>64-67</sup> ce qui entraîne une cinétique de réaction lente (densité de puissance faible). La polarisation des hydrures<sup>68,69</sup> et des phosphures<sup>70,71</sup> est plus faible. Il est à noter que le cuivre est le collecteur de courant généralement employé pour les électrodes négatives. Il peut s'oxyder et former en surface un oxyde  $\text{CuO}$  dont la capacité théorique est de  $600 \text{ mAh.g}^{-1}$ ,<sup>74</sup> répartie au premier cycle en trois zones de potentiel à  $2,1-1,75$  V,  $1,25-1,0$  V et  $1,0-0$  V.<sup>75</sup>

Le graphite (noté *C* sur la figure 9) est le constituant le plus utilisé comme électrode négative pour les batteries rechargeables lithium-ion (réaction d'intercalation ou insertion).<sup>76-78</sup> Il est peu cher et présente une capacité expérimentale relativement intéressante ( $365-370 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) voisine de sa capacité théorique ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Le lithium est inséré dans le graphite à un potentiel inférieur à  $1$  V vs  $\text{Li/Li}^+$ . Une grande partie est intercalée à un potentiel inférieur à  $0,1$  V vs  $\text{Li/Li}^+$  ce qui peut engendrer un dépôt de lithium métallique à la surface du graphite, conduisant à des problèmes majeurs de sécurité. A de tels potentiels ( $<1$  V), la réduction de l'électrolyte a lieu à la surface du graphite et forme une interface solide appelée SEI (Solid Electrolyte Interface) qui enrobe et protège le graphite.<sup>79-81</sup> La création de ce film lithié consomme une partie de l'électrolyte et modifie en conséquence légèrement sa composition. Conducteur ionique mais isolant électrique, la SEI est cependant vitale à la bonne cyclabilité du graphite. Des additifs tels que le carbonate de vinylène (VC) sont rajoutés à hauteur de quelques pourcents molaires afin d'optimiser son épaisseur.<sup>82</sup> La détérioration de la SEI conduit à une exfoliation du graphite engendrant une perte brutale de capacité. Malgré les caractéristiques intéressantes du graphite, des matériaux alternatifs d'électrode négative sont actuellement recherchés en vue d'accroître la capacité spécifique et/ou la sécurité.

Dans la recherche d'alternatives au graphite combinant une protection inhérente contre le dépôt de lithium, avec un bas coût, une faible toxicité et permettant une insertion/désinsertion rapide des ions lithium, une attention particulière a été portée aux oxydes de titane. Leur tension nominale est située entre  $1,4$  V et  $2,0$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  diminuant la densité d'énergie lors de leur intégration en batterie. La figure 10 présente, à travers l'évolution du potentiel en fonction de la capacité, différents oxydes de titane étudiés pour leurs propriétés électrochimiques.

<sup>i</sup> La polarisation est définie pour une électrode de batterie par la différence de potentiels moyens entre l'oxydation et la réduction.





**Figure 10 : Potentiel en fonction de la capacité pour différents oxydes de titane :  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,<sup>83</sup>  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  de type ramsdellite,<sup>91</sup>  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  de type  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,<sup>94</sup>  $\text{TiO}_2$  anatase (Prolabo)<sup>102</sup> et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>120</sup>**

Le titanate de lithium de type spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  présente une capacité expérimentale de 170  $\text{mAh.g}^{-1}$  proche de la capacité théorique spécifique de 175  $\text{mAh.g}^{-1}$ . L'insertion de lithium est caractérisée par un plateau en potentiel à 1,55V conduisant à la réaction électrochimique décrite par  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .<sup>84-87</sup> La relativement faible capacité est compensée par une densité de puissance élevée, point fort de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .<sup>88,89</sup> ce qui autorise son utilisation au sein de supercondensateurs hybrides, systèmes intermédiaires entre les supercondensateurs et les batteries.

Les titanates  $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  de type ramsdellite et de type  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (structure lamellaire)<sup>90-95</sup> présentent des capacités réversibles moins intéressantes de l'ordre de 150  $\text{mAh.g}^{-1}$  et 120  $\text{mAh.g}^{-1}$  respectivement.

Les  $\text{TiO}_2$  de variété rutile, brookite, anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sont aussi étudiés comme composés d'insertion. Le  $\text{TiO}_2$  de variété hollandite, malgré de larges tunnels, n'accueille pas le lithium.<sup>96</sup> De nombreuses équipes de recherche ont mis en évidence la dépendance de la capacité avec la taille des particules de  $\text{TiO}_2$ . Le taux d'intercalation dans les nanocristallites de  $\text{TiO}_2$  est augmenté en comparaison avec leur forme massive pour la brookite,<sup>97,98</sup> le rutile<sup>99,100</sup> et l'anatase.<sup>101,102</sup> Cependant, le polymorphe le plus prometteur est le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>17,103</sup> Récemment, une capacité électrochimique de 274  $\text{mAh.g}^{-1}$  (0,82 Li par  $\text{TiO}_2$ )<sup>104</sup> obtenue lors le premier cycle a été rapportée pour des nanofils de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contre 0,7-0,75 Li par  $\text{TiO}_2$  pour

la forme massive du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>105,121</sup> Cette variété sera décrite de manière plus approfondie lors du paragraphe suivant.

Ces résultats accentuent le rôle majeur joué par la taille des particules vis-à-vis de la réactivité des ions lithium.

Enfin, les matériaux d'électrode positive interagissent pour la plupart par insertion/désinsertion du lithium. A titre d'exemple,  $\text{VO}_2(\text{B})$ , isostructural du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,<sup>106-108</sup> possède une capacité d'environ  $265 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $\text{Li}_{0.82}\text{VO}_2(\text{B})$ ).<sup>109</sup> Cependant, le potentiel d'environ  $2,5 \text{ V vs Li/Li}^+$  n'est pas suffisant pour satisfaire les critères requis pour son utilisation en tant qu'électrode positive. Les candidats intéressants actuellement sont, entre autres,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  ( $279 \text{ mAh.g}^{-1}$  en théorie,  $>200 \text{ mAh.g}^{-1}$  expérimentalement)<sup>110, 111</sup> dont la gamme d'interaction en potentiel s'étale entre  $3,7 \text{ V}$  et  $2,5 \text{ V}$  ou  $\text{LiFePO}_4$  ( $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  expérimentalement)<sup>112,113</sup> de potentiel moyen  $3,4 \text{ V}$  et de densité de puissance élevée.<sup>114</sup> Des matériaux interagissant avec les ions lithium à des potentiels encore plus hauts existent mais se pose alors le problème de la stabilité de l'électrolyte, dans cette gamme de potentiels.

### 2.4.3. Accumulateur utilisant le $\text{TiO}_2(\text{B})$

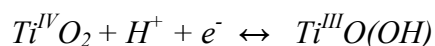
#### 2.4.3.1. En milieu organique

Comme nous venons de le voir au paragraphe précédent, le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  accommode les ions  $\text{Li}^+$  pour former  $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$ . Le coefficient d'insertion  $x$  maximum est compris entre  $0,70$  et  $0,82$ , par motif  $\text{TiO}_2$ , suivant la taille des cristallites et la gamme balayée en potentiel.<sup>104,105,121</sup> Le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  possède des chaînes parallèles infinies dans les trois directions cristallographiques (Voir §1.4) entre lesquelles les ions lithium peuvent s'accommoder sans distorsion majeure de la structure.<sup>115</sup> L'intercalation des ions lithium présente, en régime faible, deux maxima de potentiels localisés à  $1,52 \text{ V}$  et  $1,59 \text{ V}$ .<sup>116</sup> Ils n'ont à ce jour pas été corrélés aux sites d'insertion possibles du lithium. Zachau-Christiansen et al <sup>117</sup> ont supposé que ces pics pouvaient être attribués à deux surstructures ordonnées de composition  $x = 0,33$  et  $x = 0,5$ . Tous les sites disponibles pour le lithium sont pseudo-octaédriques distordus avec une coordination 5 oxygénée des atomes de lithium ( $\text{LiO}_5$ ).<sup>115,105</sup> Une étude par RMN du Li de l'évolution du  $\Delta H$  en fonction de  $x$ , a montré que l'occupation d'un des sites lacunaires en titane était privilégiée pour  $x$  compris entre  $0$  et  $0,5$ .<sup>105</sup> Alors que la diffusion des ions dans le  $\text{TiO}_2$  anatase suit une loi faradique ( $|i| \approx v^{1/2}$  où  $v$  représente la vitesse de balayage en tension et  $i$  le courant mesuré)<sup>118,119</sup>, Zukalová et al <sup>116</sup> ont montré pour la première fois en 2005 la nature pseudo-capacitive des deux pics du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ( $|i| \approx v$ ) pour un balayage compris entre

0,1 et 1,2 mV.s<sup>-1</sup> traduisant une diffusion rapide des ions lithium au sein du TiO<sub>2</sub>(B). Cette propriété unique au TiO<sub>2</sub>(B) lui confère une densité de puissance élevée : la capacité est supérieure à 200 mAh.g<sup>-1</sup> pour un courant imposé de 200 mA.g<sup>-1</sup> (C/1,67)<sup>120</sup> et elle est de 80 mAh.g<sup>-1</sup> pour un courant de 2010 mA.g<sup>-1</sup> (6C).<sup>121, ii</sup> A titre de comparaison, pour des courants imposés quasi-similaires, le titanate de lithium Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, connu pour sa densité de puissance élevée, possède une capacité de 168 mAh.g<sup>-1</sup> (contre >200 mAh.g<sup>-1</sup> pour TiO<sub>2</sub>(B)) et de 125 mAh.g<sup>-1</sup> (contre 80 mAh.g<sup>-1</sup> pour TiO<sub>2</sub>(B)).<sup>122</sup> Ainsi, la variété TiO<sub>2</sub>(B) présente une capacité supérieure au Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> à bas régime mais inférieure à haut régime. Récemment, Wilkening et al.<sup>123</sup> ont montré par résonance magnétique nucléaire (RMN) une auto-diffusion des ions lithium très lente dans le TiO<sub>2</sub>(B) avec une énergie d'activation élevée (E<sub>a</sub> ~ 0,48V). Ces résultats semblent contredire la nature pseudo-capacitive observée par Zukalová et al.<sup>116</sup> M. Wilkening et al expliquent la densité de puissance intéressante des nanoparticules de TiO<sub>2</sub>(B) par la taille nanométrique qui réduit la longueur des chemins de diffusion. Il est à noter que depuis quelques années, la recherche de nouveaux matériaux d'électrode pour batteries au lithium évolue des matériaux micrométriques classiques vers les nanomatériaux. La texture et la taille des particules influent de façon importante sur les propriétés électrochimiques aussi bien concernant les densités de puissance que d'énergie.<sup>124-127</sup>

#### 2.4.3.2. En milieu aqueux

Peu de données sont rapportées dans la littérature sur le comportement de stockage des charges au sein du TiO<sub>2</sub>(B) en milieu aqueux et sur les TiO<sub>2</sub> en général. Ce désintéressement peut s'expliquer en partie par le potentiel très bas (< -0,8 V vs NHE, i.e < 2,24 V vs Li<sup>+</sup>/Li) d'interaction entre le TiO<sub>2</sub> et le cation de l'électrolyte, conduisant à une hydrolyse de l'électrolyte. A. Ghicov et al.<sup>128</sup> ont montré que le TiO<sub>2</sub> nanométrique de variété anatase possède une capacité de stockage réversible et en surface, attribuée à l'insertion /désinsertion de protons à pH = 1, suivant l'équation : **Forme oxydée**                      **Forme réduite**



Les exposés en chiffre romain indiquent le degré d'oxydation du titane. Ce résultat est intéressant car il montre la possibilité d'utiliser le TiO<sub>2</sub> au sein de l'électrolyte aqueux. Cependant, le potentiel moyen de travail, de -0,8 V vs NHE, entraîne un dégagement

<sup>ii</sup> La grandeur C/n est la capacité théorique obtenue en n heures, définie par  $n = I_A / Q_{Th}$  où  $I_A$  est le courant appliqué lors de la charge ou la décharge et  $Q_{Th}$  la capacité théorique d'un lithium par TiO<sub>2</sub> soit  $Q_{Th} = 335$  mAh.g<sup>-1</sup>.

d'hydrogène (hydrolyse de l'eau). Pour éviter ce phénomène parasite, il est possible d'augmenter le pH de l'électrolyte, ce qui conduit à un décalage de la gamme de stabilité de l'électrolyte vers les bas potentiels. K. H. Reiman et al.<sup>129</sup> ont testé l'insertion de lithium au sein de films de TiO<sub>2</sub> anatase nanostructurés utilisant un électrolyte aqueux LiOH à pH = 14 et ont observé une réduction réversible du TiO<sub>2</sub> conduisant à la formulation Li<sub>0,27</sub>TiO<sub>2</sub>, accompagnée cependant d'une réduction de l'électrolyte. Enfin, G. Betz et al.<sup>45</sup> se sont intéressés au comportement du TiO<sub>2</sub>(B) en milieu aqueux à pH ~ 5,5. Ils ont remarqué que l'intercalation de l'hydrogène était possible lorsque le potentiel était suffisamment bas (entre -0,32 V et -0,82 V vs NHE) entraînant une coloration bleue du TiO<sub>2</sub>(B), synonyme de réduction. De plus, sous excitation lumineuse, ils ont observé un photocourant qu'ils ont interprété comme résultant d'une désintercalation de l'hydrogène du TiO<sub>2</sub>(B).

### 3. Condensation des oxydes de titane en solution

Les paragraphes précédents nous ont permis de différencier les variétés de TiO<sub>2</sub> en faisant notamment apparaître les réseaux lacunaires du rutile, de l'anatase et du TiO<sub>2</sub>(B). Comme nous venons de le voir, une des applications en marge de la photoactivité, est la réalisation d'électrodes négatives à base de TiO<sub>2</sub>. Parmi les différents polymorphes, le TiO<sub>2</sub>(B) semble la variété la plus adaptée grâce à sa grande densité lacunaire. Son obtention peut s'effectuer de différentes façons. En 1980, le TiO<sub>2</sub>(B) a été synthétisé pour la première fois à Nantes à partir du titanate K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, obtenu sous forme de fibres micrométriques par voie classique de chimie du solide à haute température (Etape 1), suivi d'un échange ionique des ions K<sup>+</sup> par des protons H<sup>+</sup> (Etape 2) et d'un recuit à 500°C (Etape 3).<sup>17,39</sup> Cette voie d'accès à un polytype métastable d'oxyde de titane constitue l'un des tous premiers exemples de chimie douce. Elle a également permis la synthèse de plusieurs variétés métastables telles que l'octatitanate K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> et des acides titaniques à structures bidimensionnelles. Il importe de noter qu'au cours du procédé de chimie douce, la morphologie des cristallites de titanate est conservée lors des étapes d'échange puis de recuit à basse température. Cette méthode est encore largement utilisée car le TiO<sub>2</sub>(B) résultant de cette voie de synthèse peut être exempt d'anatase.<sup>87,116,121,130</sup> Une autre méthode de synthèse peu explorée jusqu'à présent a été rapportée par M. G. Reichmann et A. T. Bell.<sup>131,132</sup> Elle consiste en la calcination de l'octamère [Ti<sub>8</sub>O<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>24</sub>]Cl<sub>8</sub>.HCl.7H<sub>2</sub>O déposé sur un support de SiO<sub>2</sub> et conduisant à un mélange TiO<sub>2</sub>(B)/anatase en proportion massique environ équivalente. Plus récemment, en 2007, M. Kobayashi et al.<sup>133</sup> ont découvert une nouvelle méthode de synthèse par chimie

douce (voie "hydrothermale") conduisant là aussi à un mélange  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase avec cette fois le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  comme variété principale. L'originalité de cette synthèse réside dans la formation de nanoplaquettes de diamètre  $\sim 10$  nm de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en une seule étape (sans recuit) et en milieu faiblement acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). La présence de  $\text{SO}_4$  au sein du  $\text{TiO}_2$  n'est cependant pas précisée. Enfin, Kasuga et al <sup>134</sup> ont initié, en 1997, une méthode de synthèse originale où la condensation des espèces s'effectue en milieu aqueux très basique donnant lieu à la formation d'un titanate de sodium fortement anisotrope (Etape 1), de dimensions nanométriques. Cette voie de synthèse du titanate constitue la principale originalité de ce procédé. Alors que la voie initialement développée à Nantes, impliquant une première étape de synthèse du titanate précurseur à haute température, favorise la croissance des cristaux jusqu'à des dimensions de quelques dizaines de microns, la synthèse en solution permet l'obtention de nanocristaux. Les étapes suivantes sont, ensuite, tout à fait analogues au procédé originel : échange ionique des ions sodium par des protons (Etape 2) et recuit (Etape 3) conduisant à un mélange de nanoparticules de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et d'anatase en proportion très variable suivant les conditions de synthèse suivies.

Durant ce travail de thèse, nous nous sommes axés sur cette technique de synthèse dans le but de générer par chimie-douce des nanoparticules de variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Afin de mieux appréhender les mécanismes intervenant durant cette synthèse, un rappel portant sur l'hydrolyse et la condensation des cations en solution est présenté avant de poursuivre sur l'état actuel des connaissances liées à cette dernière synthèse.

### 3.1. Généralité

#### 3.1.1. Hydrolyse des cations

Une approche qualitative de l'hydrolyse des cations en solution, tirée du livre de J.-P. Jolivet,<sup>135</sup> permet d'expliquer le comportement des cations en solution.

La nature de la sphère de coordination d'un cation solvaté  $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$  en solution peut être définie par l'équilibre global :



où  $h$  est le taux d'hydrolyse et  $N$  le nombre de coordination du cation. La valeur de  $h$  indique le nombre de protons spontanément cédés par l'entité  $[\text{M}(\text{OH}_2)_N]^{z+}$  en solution. L'échange de protons entre le complexe métallique  $c_m$  et le milieu s'effectue jusqu'à ce que l'électronégativité moyenne de l'espèce hydrolysée  $\chi_{cm}$  soit égale à celle de la solution  $\chi_s$ .

(principe d'égalisation des électronégativités). L'électronégativité de la solution (donnée microscopique) est reliée au pH (donnée macroscopique)<sup>iii</sup> par l'expression :

$$(2) \chi_s = \chi[H_9O_4^+] - \frac{\chi[H_9O_4^+] - \chi[H_2O]}{7} \cdot pH$$

Le modèle de l'électronégativité moyenne permet de calculer  $\chi$  pour n'importe quel groupement d'atomes, à partir de la composition, de la charge du groupement et des électronégativités  $\chi_i^*$  de chacun des éléments selon l'équation :

$$(3) \chi = \frac{\sum_i \sqrt{\chi_i^*} + 1,36z}{\sum_i (1/\sqrt{\chi_i^*})}$$

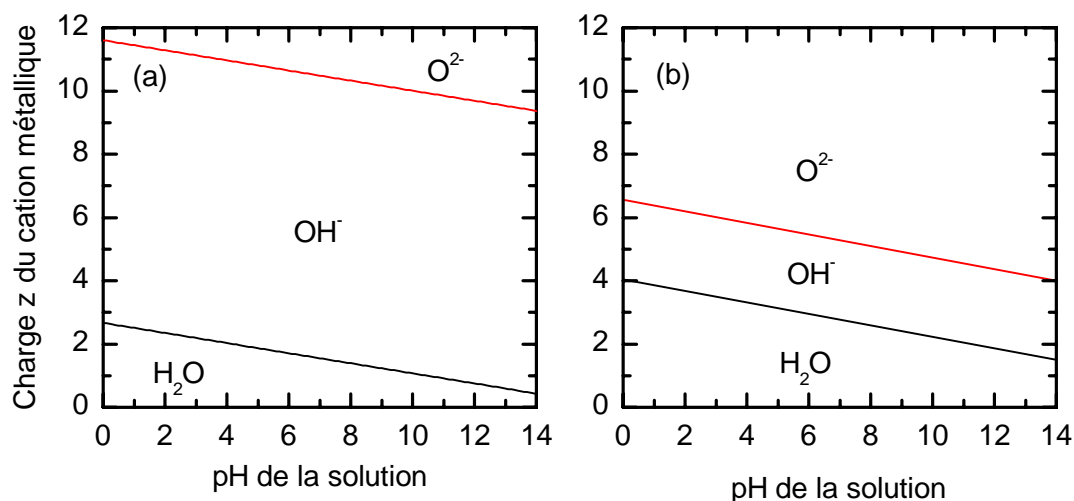
Ainsi, des électronégativités atomiques établies par Allred-Rochow, découlent les valeurs  $\chi[H_9O_4^+] = 2,621$  et  $\chi[H_2O] = 2,491$ . L'électronégativité du complexe métallique d'après les équations (1) et (3) s'écrit alors :

$$(4) \chi_{cm} = \frac{[\sqrt{\chi(M)} + N\sqrt{\chi(O)} + (2N - h)\sqrt{\chi(H)} + 1,36(z - h)]}{[1/\sqrt{\chi(M)} + N/\sqrt{\chi(O)} + (2N - h)/\sqrt{\chi(H)}}$$

L'égalité des relations (2) et (4) permet d'exprimer le taux d'hydrolyse, fonction de la charge  $z$ , de sa taille par l'intermédiaire de  $N$  et de son électronégativité. Le facteur principal est la charge formelle  $z$  du cation. Les valeurs  $h = 1$  et  $h = 2N - 1$ , délimitent les zones aquo-hydroxo et hydroxo-oxo respectivement. La figure 11(a) précise ces trois zones à travers le diagramme charge-pH pour un cation d'électronégativité 1,32 ( $\chi_{Ti}^* = 1,32$ ) et un nombre de coordination égal à 6 ( $N = 6$  pour le titane). La figure 11(b), extraite du livre W.L. Jorgensen et L. Salem,<sup>136</sup> présente les trois mêmes zones d'hydrolyse obtenues expérimentalement. Des divergences notables entre modélisation et expérience rendent compte de la difficulté à appréhender le comportement des ions en solution et en particulier à identifier la nature des espèces présentes dans la sphère de coordination du cation.

On observe sur la figure 11(b) que les cations tétravalents ( $z = 4$ ), à cause de leur charge formelle élevée, possèdent la particularité d'avoir une zone de ligand hydroxo couvrant tout le domaine de pH. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, la présence de ligand hydroxo dans la sphère de solvation empêche la solubilité des cations tétravalents, ce qui rend leur chimie en solution compliquée et relativement mal connue.

<sup>iii</sup> Cette expression suppose que l'électronégativité du proton soit égale à l'électronégativité de la solution : à pH = 0, le proton solvaté est  $[H^+, (H_2O)_n]$  avec  $n = 4$ ; à pH = 7,  $n$  devient infini conduisant l'électronégativité du proton à être égale à l'électronégativité de l'eau.



**Figure 11 : Diagrammes indiquant la nature des ligands dans la sphère de coordination d'un cation selon sa charge formelle,  $z$ , et le  $pH$  du milieu : (a) théorique avec  $\chi_M^* = 1,32$  et  $N = 6$  et (b) expérimentale reproduit d'après la référence [136].**

Ces éléments, qui appartiennent à deux familles, l'une du bloc **d** (Ex :  $\chi_{Ti}^* = 1,32$ ,  $\chi_{Zr}^* = 1,29$ ,  $\chi_{Hf}^* = 1,36$  avec  $N = 6$ ), l'autre du bloc **p** (Ex :  $\chi_{Si}^* = 1,74$ ,  $\chi_{Ge}^* = 2,0$ ,  $\chi_{Sn}^* = 1,89$  avec  $N = 4$ ) de la classification, ont des comportements très distincts. Les frontières *aquo/hydroxo* et *hydroxo/oxo* diffèrent notablement à cause de leur différence d'électronégativité et du nombre de ligands. Ces différences n'apparaissent pas sur la figure 11(b). Ainsi, alors que les éléments du bloc **p** ne sont solubles qu'en milieu basique, ceux du bloc **d** (cas du titane) ne le sont qu'en milieu fortement acide. De plus, leur réactivité vis à vis de l'hydrolyse est également, tout à fait différente.

### 3.1.2. Mécanisme de réaction de condensation

*Initiation.* Pour que la condensation d'un complexe métallique s'amorce (phase d'initiation), trois conditions sont nécessaires:

1. La sphère de condensation du métal doit comporter au moins un ligand hydroxo.<sup>iv</sup>
2. Le ligand hydroxo doit porter un pouvoir nucléophile :  $\delta(OH) < 0$ .
3. Le cation du complexe métallique doit être suffisamment électrophile :  $\delta(M) > 0,3$ .<sup>v</sup>

<sup>iv</sup> En effet, seul le ligand *hydroxo* est susceptible d'acquies un pouvoir nucléophile. Le ligand *aquo* ne manifeste aucun pouvoir nucléophile à cause de sa charge partielle positive et le ligand *oxo*, bien que sa charge partielle soit fortement négative, doit son faible pouvoir nucléophile au caractère  $\pi$  des liaisons M-O.

*Propagation.* Deux mécanismes permettent de propager la condensation.

1. L'olation. Le ligand *hydroxo* d'un complexe métallique attaque le ligand *aquo* d'un autre complexe selon la réaction :



2. L'oxolation. Le ligand *aquo* de l'olation est joué par un autre ligand *hydroxo*. La réaction devient alors :



*Terminaison.* L'interruption spontanée de la croissance d'un objet en solution est différente suivant que cet objet soit un complexe électriquement chargé ou un complexe neutre.

1. La condensation de complexe électriquement neutre peut se poursuivre indéfiniment jusqu'à la précipitation d'un solide (hydroxyde, oxo-hydroxyde ou oxyde) plus ou moins hydraté. L'élimination de l'eau n'entraîne jamais une variation suffisante de l'électronégativité moyenne de l'espèce en croissance pour annuler la réactivité des groupes fonctionnels (la charge du groupe fonctionnel est conservée).
2. Pour les complexes électriquement chargés, il en est tout autre. Au fil de la condensation, la composition du produit de réaction évolue provoquant une redistribution de la charge à l'intérieur du motif et donc une modification de la réactivité des groupes fonctionnels. En conséquence, les ligands *hydroxo* à la surface du polycation peuvent perdre leur pouvoir nucléophile ( $\delta(OH) > 0$ ) et les cations peuvent perdre leur pouvoir électrophile ( $\delta(M) < 0,3$ ) (cas des oxydes de titane).

### 3.1.3. Synthèse en solution : thermohydrolyse et voie hydrothermale

Il a été précédemment illustré (§ 3.1.1), que le Ti(IV), quelque soit le domaine d'acidité, n'existe ni sous la forme *oxo* pur, ni sous la forme *aquo* pur. Le paragraphe 3.1.2 a montré que la nature *hydroxo* de la sphère de solvation du Ti(IV) conduit à la condensation inorganique dictée par les mécanismes d'olation et d'oxolation. Les conditions de synthèse par thermohydrolyse et par voie hydrothermale modifient sensiblement la chimie des cations en solution. Ces deux techniques sont abondamment utilisées dans la littérature. La synthèse de

---

<sup>v</sup> L'attaque nucléophile est effective si le cation peut subir cette attaque.



titanate de sodium, dont le détail est donné dans le paragraphe suivant, s'obtient aussi bien par l'une que par l'autre des techniques.

La thermohydrolyse des cations en solution met en jeu des températures de chauffage qui ne dépassent pas celle de l'ébullition des solutions à pression atmosphérique. L'élévation de température accélère la cinétique de diverses réactions telles la transformation de solides au sein de la suspension.

Les synthèses hydrothermales opèrent dans des conditions situées au delà du point critique de l'eau dans le diagramme P, V, T et correspondent aux températures et aux pressions critiques supérieures à 100 °C et 221,2 bars respectivement. Dans ces conditions, où la transition de phase entre l'état gazeux et l'état liquide est impossible (valeurs de la masse volumique et de l'indice de réfraction identiques pour l'eau gaz et liquide), la chimie des cations en solution est considérablement modifiée. Ce procédé, exploité industriellement, permet de contrôler la croissance de nombreux cristaux tels que le quartz ( $\text{SiO}_2$ ), la Berlinite ( $\text{AlPO}_4$ ) ou des phases métastables telles que les zéolithes. Lorsque la pression est inférieure à 221,2 bars, les synthèses à pression autogène sont appelées plus généralement *synthèse sous autoclave*.

Afin de modifier les phénomènes d'hydrolyse et de condensation, il est à noter qu'il est aussi envisageable de substituer dans la sphère de coordination certains groupements *aquo*, *hydroxo* ou *oxo* par d'autres anions plus complexants. Il est ainsi possible par exemple d'obtenir des solutions stables de Ti(IV) ( $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiOCl}_2$ , alcoxyde de titane  $\text{Ti(OR)}_4$ ). La croissance de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  métastable observée M. Kobayashi et al <sup>133</sup> en milieu faiblement acide est un autre exemple de l'importance des ions complexants (ions sulfates).

## **3.2. Synthèse type Kasuga : du nanotitanate de sodium au nanoTiO<sub>2</sub>**

### **3.2.1. Les nanotitanates**

#### **3.2.1.1. Description des synthèses des nanorubans de titanate de sodium**

En 1999, Kasuga et al <sup>137</sup> ont rapporté pour la première fois la synthèse de nanotubes à base de  $\text{TiO}_2$ . La simplicité de la méthode à basse température et les morphologies particulières obtenues ont attiré depuis l'attention comme en témoignent le nombre

impressionnant de publications citant la référence de Kasuga (671 en mai 2009). Le tableau 2 rassemble certains résultats marquants, concernant les nanotitanates de sodium, tirés de la littérature. Le point commun entre toutes ces investigations est le mélange de  $\text{TiO}_2$  précurseur avec une solution concentrée de NaOH suivi d'un traitement thermique à des températures relativement basses et terminé par un rinçage à l'eau ou à l'acide.

**Tableau 2 : Paramètres de synthèse et caractéristiques de nanotitanates issus de la littérature.  $\Phi$  se réfère au diamètre pour les nanofeuillets et les nanotubes, à la largeur pour les nanorubans.  $L$  correspond à la longueur pour les nanotubes, nanorubans, nanofils et les nanobaguettes.**

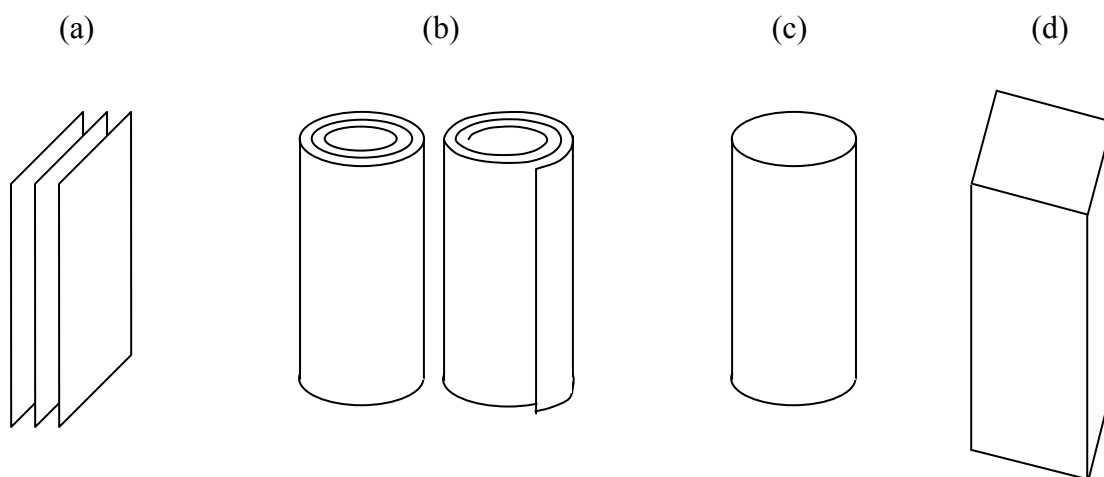
| Préparation de la suspension                  |                             |                               | Traitement thermique    |              |                 | Caractéristiques du titanate |                     |                          |   | Ref |
|---|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------|-----------------|------------------------------|---------------------|--------------------------|---|-----|
| Précurseur                                    | [Ti]<br>$\text{mol.L}^{-1}$ | [NaOH]<br>$\text{mol.L}^{-1}$ | Nature du<br>traitement | Temp<br>(°C) | Durée<br>(jour) | Morphologie                  | $\Phi$<br>(nm)      | $L$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $S_{\text{BET}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |     |
| $\text{TiO}_2$                                | 0,062                       | 10                            | Reflux                  | 100          | 0,5             | Nanofeuillet                 | 300                 | -                        | 588   | 138 |
| $\text{TiO}_2$ anatase                        | -                           | 15                            | Reflux                  | 150          | 1               | Nanofeuillet                 | 100-<br>300         | -                        | 224   | 139 |
| $\text{TiO}_2$ anatase                        | 0,25                        | 15                            | Reflux                  | 100          | 3               | Nanotube                     | 10                  | >0,1                     | -   | 140 |
| $\text{TiO}_2$ anatase                        | 0,010                       | 10                            | Autoclave               | 140          | 0,9             | Nanotube                     | 10                  | >1                       | 252   | 141 |
| $\text{TiO}_2$ rutile                         | 0,042                       | 10                            | Autoclave               | 140          | 6               | Nanotube                     | 12                  | >0,1                     | 244   | 142 |
| $\text{TiO}_2$ anatase                        | 0,626                       | 10                            | Autoclave               | 150          | 2               | Nanotube                     | 10                  | >0,1                     | -   | 143 |
| $\text{TiO}_2$ rutile                         | -                           | 10                            | Autoclave               | 150          | 2               | Nanotube                     | 10                  | 0,05-<br>0,2             | -   | 144 |
| $\text{TiO}_2$ P25                            | -                           | 9-10                          | Autoclave               | 160          | 0,83            | Nanotube                     | 8-11                | >0,1                     | -   | 145 |
| $\text{TiO}_2$ P25                            | -                           | 5                             | Autoclave               | 220          | 0,83            | Nanotube /<br>Nanoruban      | 8-11/<br>20-<br>320 | >0,1/<br>0,12-<br>4,4    | -   | 145 |
| $\text{TiO}_2$ P25                            | -                           | 9-10                          | Autoclave               | 180-<br>220  | 0.83            | Nanoruban                    | 20-<br>320          | 0,12-<br>4,4             | -   | 145 |
| $\text{Ti}_2\text{O}_3$                       | 0.070                       | 10                            | Autoclave               | 170          | 7               | Nanofil                      | 20-50               | >100                     | -   | 146 |
| $\text{TiO}_2$ anatase                        | 0.042                       | 10                            | Autoclave               | 190          | 0.9             | Nanofibre                    | 75                  | >10                      | -   | 141 |
| $\text{TiO}_2$ rutile                         | -                           | 10                            | Autoclave               | 180          | 2               | Nanobaguette                 | 40-<br>120          | >1                       | -   | 144 |
| $\text{TiO}_2$ . $\text{nH}_2\text{O}$<br>gel | -                           | 10                            | Autoclave               | 200          | 0.83            | Nanobaguette                 | 70-<br>1400         | 0,4-<br>15               | -   | 147 |

Un certain nombre de paramètres les distinguent cependant. Ils concernent en premier lieu la préparation de la suspension initiale et notamment la nature du précurseur (solide :  $\text{TiO}$ ,

$\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2$  rutile,  $\text{TiO}_2$  P25<sup>vi</sup>,  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  gel), les concentrations de la solution alcaline (de 5 à 15 mol.L<sup>-1</sup>) et de titane (de 0,01 à 0,62 mol.L<sup>-1</sup>), et deuxièmement les caractéristiques du traitement thermique en solution, c'est-à-dire la nature du traitement (reflux ou autoclave), la température (entre 100 et 250°C), et la durée (entre 0,5 et 6 jours). D'autres paramètres comme la dimension des cristallites de précurseur de titane, le type de rinçage (à l'eau seulement ou directement en solution acide) et le taux de remplissage de l'autoclave peuvent avoir une influence. Il est à noter que la grande majorité des traitements est réalisée en autoclave, sous conditions de pression autogène.

### 3.2.1.2. Morphologies

Les nanotitanates affichent une grande variété morphologique. De nombreuses appellations sont rencontrées dans la littérature : nanofeuillet, nanotube, nanofil, nanobaguette, nanofibre, nanocourroie et nanoruban. Ils sont rassemblés selon Bavykin et al<sup>148</sup> en 4 groupes seulement comme l'illustre la figure 12:



**Figure 12 : Les quatre morphologies différentes de nanotitanate observées dans la littérature suite au traitement alcalin (hydrothermal ou par thermohydrolyse) du  $\text{TiO}_2$  précurseur. (a) Nanofeuillet (b) nanotube, (c) nanobaguette ou nanofil, (d) nanofibre, nanoruban ou nanocourroie.**

Il est nécessaire de mentionner dans la littérature que la distinction entre nanofils et nanorubans reste très délicate même par microscopie électronique à transmission. Il est probable que ces deux appellations ne constituent qu'une seule architecture. Ainsi, pour la

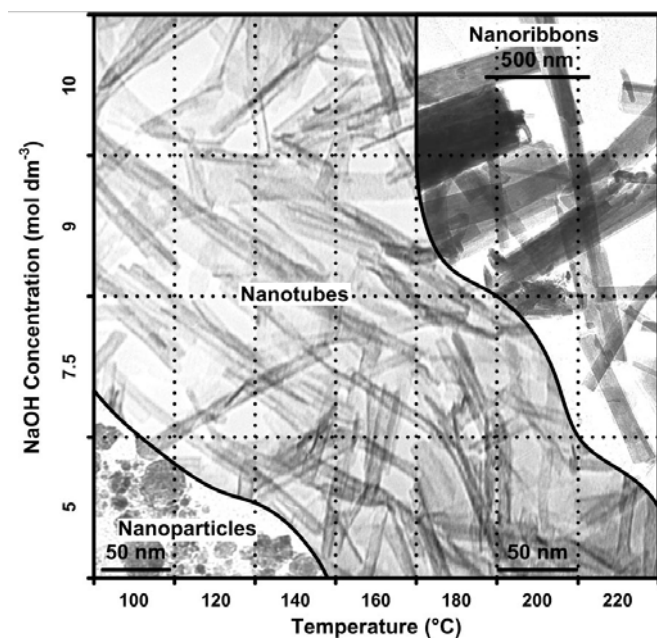
<sup>vi</sup> Le Dégussa P25 est composé de 80/20 % en masse de  $\text{TiO}_2$  anatase et rutile respectivement.

suite de cet exposé, nanorubans et nanofils seront indistinctement baptisés nanorubans, réduisant à trois le nombre de morphologies: les feuillets, les tubes et les rubans.

### 3.2.1.3. Mécanismes de formation

Réaliser un diagramme de phase morphologique présentant les trois morphologies (feuillets, tubes et rubans) s'avère difficile tant le nombre de paramètres de synthèse est important. L'équipe de D. Morgan et al <sup>145</sup> en a réalisé une ébauche en ne considérant que la température du traitement thermique et la concentration de la solution de NaOH (Figure 13).

**Figure 13 : Diagramme de phase morphologique de particules de TiO<sub>2</sub> (Degussa P25) après 20 h de traitement alcalin. Les frontières entre phases sont estimées d'après les concentrations relatives des nanostructures obtenues par diffraction de rayons X et spectroscopie Raman.<sup>145</sup>**

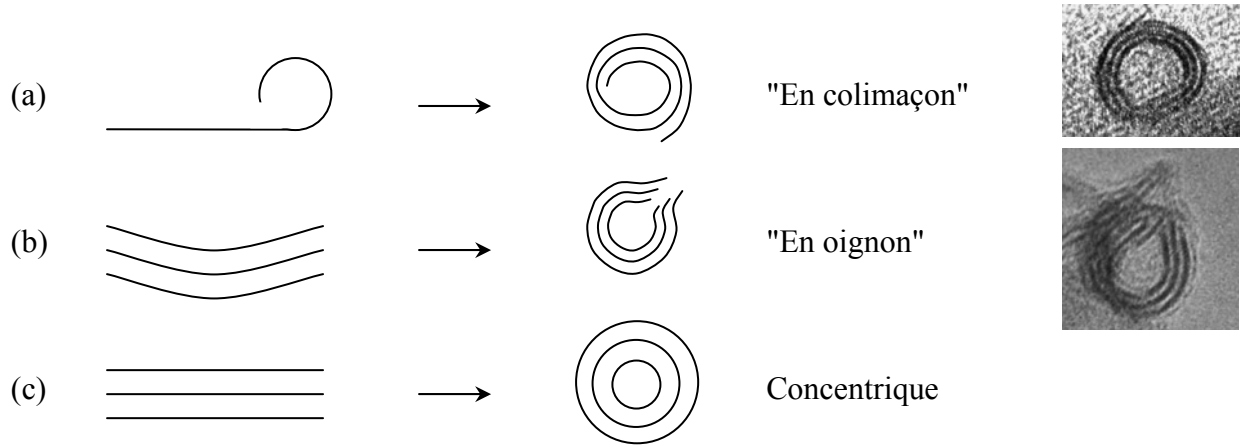


Ce travail met en évidence trois zones, en fonction de la température et la concentration en titane, qui délimitent les domaines de stabilité des nanofeuillets (i.e. nanoparticules de la figure 13), des nanotubes et des nanorubans. Ces derniers sont obtenus dans des conditions de température et de concentration les plus élevées. Ces deux paramètres semblent donc favoriser la formation de nanorubans au détriment de nanotubes. Les nanofeuillets mélangés aux nanotubes font office d'intermédiaires entre le précurseur de titane et les nanotubes.

Les résultats semblent converger dans ce sens: pour des faibles températures ( $\sim 100^{\circ}\text{C}$ ), les nanofeuillets peuvent apparaître si la durée du traitement n'est pas trop importante; à durée ou à température plus élevée, les nanotubes prennent place; lorsque la température dépasse  $160^{\circ}\text{C}$  (traitement par autoclave exclusivement), les nanorubans apparaissent.

Le mécanisme de formation des nanotubes implique vraisemblablement l'enroulement des nanofeuillets. Cependant, la séquence exacte des événements est encore méconnue. Bavykin

et al <sup>148</sup> proposent 3 mécanismes possibles schématisés sur la figure 14, incluant (a) un enroulement en spirale d'un mono-feuillet, (b) la courbure conjointe de quelques feuillets tendant vers un nanotube de type oignon et (c) un arrangement concentrique.



**Figure 14 : Schéma montrant les mécanismes possibles de formation de nanotubes à partir de nanofeuillets: (a) enroulement en spirale d'un nanofeuillet, (b) courbure de quelques nanofeuillets et (c) production directe de nanotubes multiparois concentriques. A droite figurent des images de microscopie électronique à transmission de section de nanotubes extraites des références [156] et [141], appuyant les hypothèses respectivement (a) et (b).**

Le dernier cas est le moins probable comme le montre l'observation de nombreux nanotubes asymétriques (i.e. le nombre de parois de part et d'autre d'un nanotube vu selon sa longueur est différent). L'enroulement en spirale est celui qui semble le plus communément admis par de nombreux groupes de recherche,<sup>149-151</sup> tandis que la courbure sous forme d'oignon est moins répandue.<sup>141</sup> Des sections de nanotubes en oignon sont parfois aussi rencontrées par microscopie électronique à transmission comme en témoigne la figure 14. Cependant, il est pour l'heure délicat de conclure sur le mécanisme le plus probable.

Concernant la formation des nanorubans, il est à noter qu'aucune explication convaincante n'est présentée dans la littérature.<sup>152</sup>

### 3.2.1.4. Hypothèses structurales

L'autre point, sujet à controverse, concerne la structure cristallographique des nanotitanates de sodium. Différents modèles structuraux, rassemblés sur la figure 15, ont été proposés.

Le premier concerne le tri-titanate de symétrie monoclinique et de formule  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$  où  $n = 3$ . Il est largement rapporté.<sup>140,150,153-159</sup> La structure de ce tri-titanate peut se décrire ainsi. Les octaèdres de  $\text{TiO}_6$  sont reliés entre eux par des arêtes pour former une chaîne selon l'axe  $b$  en zigzag selon l'axe  $c$  (Figure 15(a<sub>1</sub>)), chaîne semblable à celle rencontrée dans l'anatase et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La mise en commun par les arêtes suivant  $a$  de trois chaînes définit des rubans (Figure 15(a<sub>2</sub>)) qui se lient entre eux par des sommets pour former des feuillets gaufrés (Figure 15(a<sub>3</sub>)). La charge négative du feuillet est compensée par des ions sodium localisés dans l'espace interfeuillet.

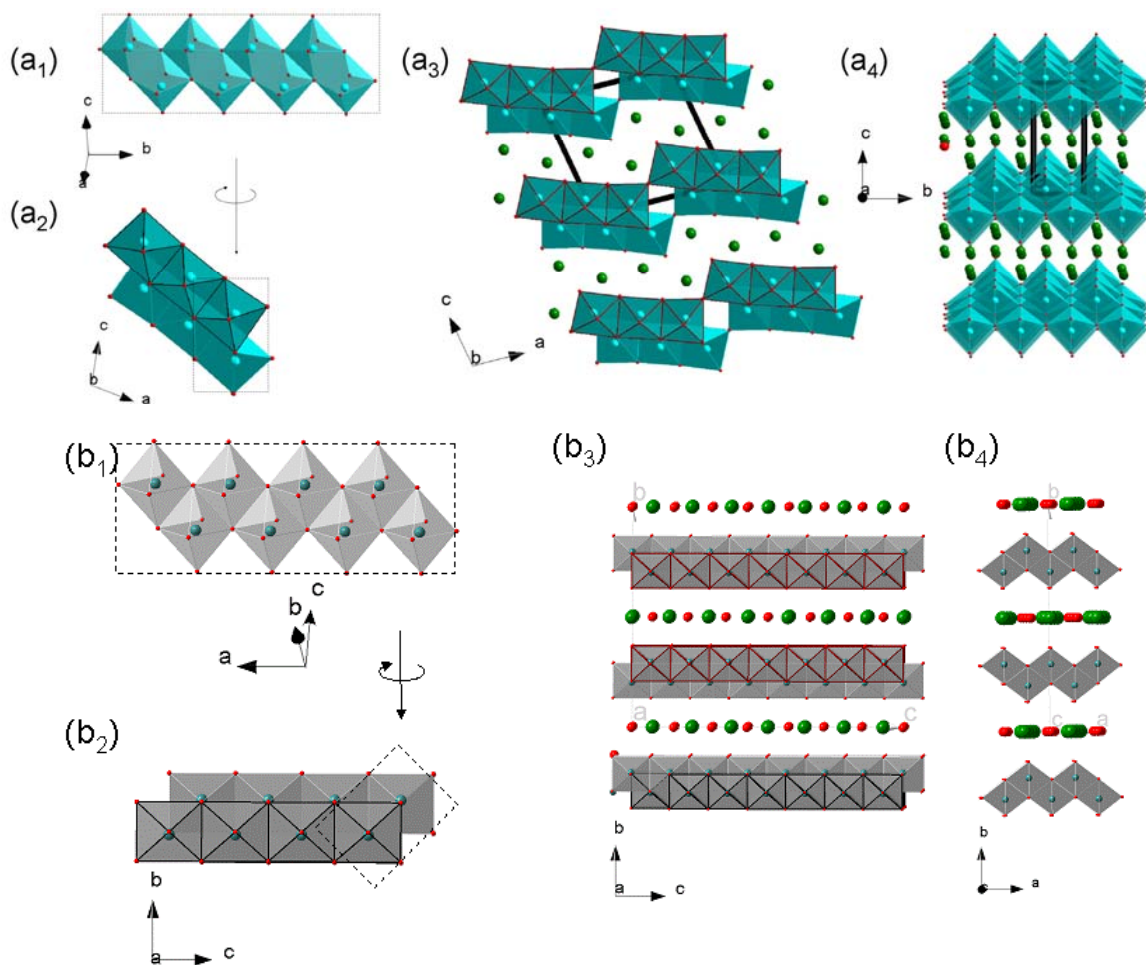


Figure 15 : Structures possibles des titanates de sodium obtenus par chimie-douce. (a) tritanate et (b) pseudo-lépidocrocite.

Le modèle du tri-titanate, avec un mode d'empilement des feuillets en phase selon **b** (maille primitive), présentée sur la figure 15(a<sub>4</sub>), a une distance interfeuille trop faible ( $d_{200} \sim 0,786$  nm) pour rendre compte de la raie à bas  $2\theta$  observée expérimentalement par diffraction des rayons X.

Un deuxième modèle de symétrie orthorhombique de formule  $\text{Na}_{1-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$  ou  $\text{Na}_{1-x}\text{H}_x\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})$  a aussi été proposé.<sup>143,160-164</sup> Il s'apparente à une structure lamellaire nommée indifféremment "pseudo-lépidocrocite" ou "de type lépidocrocite". Afin d'éviter toute confusion avec les lépidocrocites contenant de l'aluminium trivalent  $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$  (boehmite),<sup>165-167</sup> du scandium  $\gamma\text{-ScO}(\text{OH})$ <sup>166</sup> et du cuivre divalent  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (spertiniite)<sup>168</sup> de structure légèrement différente (feuillets en phase), nous emploierons uniquement l'appellation "pseudo-lépidocrocite" pour désigner le modèle structural présenté sur la figure 15(b). Des chaînes en zig-zag selon **a** (Figure 15(b<sub>1</sub>)) constituent un feuillet gaufré par mise en commun d'arêtes au travers d'oxygènes de type  $\mu_3$ , dans le plan perpendiculaire (Figure 15(b<sub>2</sub>)). Ces feuillets ondulés parallèles sont séparés par des oxygènes, des protons et des ions sodium définissant l'espace interfeuille (Figure 15(b<sub>3</sub>)). L'observation de la structure suivant **c** permet de souligner l'empilement des feuillets d'oxyde de titane en anti-phase avec une maille I centrée (Figure 15(b<sub>4</sub>)). Les paramètres cristallographiques sont alors  $a = 0,378$  nm,  $b = 1,873$  nm et  $c = 0,298$  nm. Peng et al.<sup>139</sup> ont observé par diffraction électronique sur des titanates bien cristallisés de type nanoruban des pics satellites suivant  $[001]^*$ , indiquant une surstructure d'ordre 7. Pour l'expliquer, une ondulation des cations interfeuille a été proposée dont l'origine serait liée à un désaccord entre les sous-réseaux NaO et  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ . A noter enfin que l'on retrouve la structure de type pseudo-lépidocrocite avec une surstructure d'ordre 3 pour le composé  $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$  synthétisé par voie solide.<sup>169-171</sup>

Les paramètres de maille cristallographiques des différentes structures possibles des titanates sont rassemblés dans le tableau 3.

**Tableau 3 : Paramètres cristallins des variétés de titanate de sodium proposées. PL est l'abréviation de pseudo-lépidocrocite.**

|  | a(Å)  | b(Å)   | c(Å)   | $\beta(^{\circ})$ | Système        | Groupe d'espace |
|--|-------|--------|--------|-------------------|----------------|-----------------|
| <b><math>\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7</math></b> | 9,133 | 3,806  | 8,566  | 101,57            | Monoclinique   | P2/m            |
| <b>PL sans surstructure</b>                          | 3,78  | 18,73  | 2,98   | 90                | Orthorhombique | I m m 2         |
| <b>PL avec surstructure</b>                          | 3,700 | 17,816 | 22,077 | 92,70             | Monoclinique   | I 2/m           |

Notons enfin que la calcination des titanates à 700°C entraîne la formation de cristallites plus grosses de variétés bien identifiées de type  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  et  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ .<sup>140, 172</sup>

### 3.2.2. Du nanotitanate au $\text{TiO}_2$

#### 3.2.2.1. Transformation par échange ionique et recuit

La synthèse de titanate que nous venons de décrire constitue la première étape. L'obtention de  $\text{TiO}_2$  à partir de titanate s'effectue à l'aide de deux étapes supplémentaires. L'échange des ions sodium de l'espace interfeuillet par des protons a lieu en agitant la poudre de nanotitanate dans une solution faiblement acide ( $\text{HCl}$  ou  $\text{HNO}_3$  à 0,1 à 1  $\text{mol.L}^{-1}$ ) à température ambiante (Etape 2). Après séchage, le composé isomorphe est un acide titanique de formule générale  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . Un recuit entre 400 et 500°C conduit à la condensation des feuillets d'oxyde de titane par déshydratation (Etape 3). Il y a alors transformation d'un composé lamellaire en une structure 3D de formule simplifiée  $\text{TiO}_2$ . Peng et al.<sup>139</sup> ont proposé que l'étape 3 de condensation ait lieu suivant le mécanisme illustré à la figure 16. Les blocs présentés en couleur sur l'acide titanique de type pseudo-lépidocrocite se condensent par un mécanisme de cisaillement pour former la structure  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

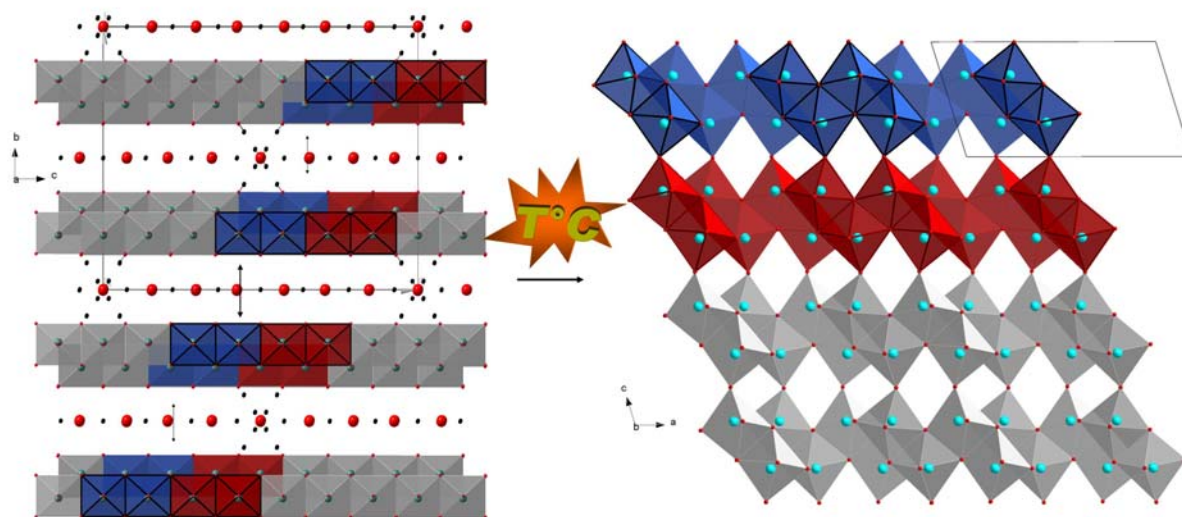


Figure 16 : Schéma présentant la transformation de l'acide titanique de type pseudo-lépidocrocite en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Les deux étapes subies par le nanotitanate que sont l'échange ionique et le recuit sont suffisamment douces pour ne pas altérer profondément la morphologie du nanotitanate.



### 3.2.2.2. Relations entre nanotitanate et TiO<sub>2</sub>

Les basses dimensionnalités des TiO<sub>2</sub> ainsi obtenus ont suscité l'intérêt de nombreux groupes de recherche. Le tableau 4 rassemble un certain nombre de résultats de la littérature. Seule la morphologie du nanotitanate précurseur, les paramètres du recuit et les caractéristiques du TiO<sub>2</sub> (morphologies et variétés) sont précisés.

**Tableau 4 : Résultats tirés de la littérature mettant en évidence le lien entre les titanates précurseurs et les TiO<sub>2</sub> qui en découlent. Les notations *A*, *B* et *H* se réfèrent à l'anatase, au TiO<sub>2</sub>(B) et à l'acide titanique respectivement. Les notations *A<sub>B</sub>* et *B<sub>A</sub>* dénotent la présence mixte d'anatase et de TiO<sub>2</sub>(B), le symbole en indice précisant la phase minoritaire.**

| Morphologie du titanate | Recuit    |           | Morphologie  | Caractéristiques du TiO <sub>2</sub> |        |                                      | Variété        | Ref |
|-------------------------|-----------|-----------|--------------|--------------------------------------|--------|--------------------------------------|----------------|-----|
|                         | Temp (°C) | Durée (h) |              | Φ (nm)                               | L (μm) | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) |                |     |
| Nanofeuillet            | 350       | 4         | Nanofeuillet | 100-300                              | -      | 278                                  | A              | 139 |
| Nanotube                | 250       | 2         | Nanotube     | 6-10                                 | -      | -                                    | H              | 173 |
| Nanotube                | 450       | 2         | Nanotube     | 6-10                                 | -      | -                                    | A <sub>B</sub> | 173 |
| Nanotube                | 550       | 2         | Nanoruban    | 10                                   | -      | -                                    | A              | 173 |
| Nanotube                | 400       | 2         | -            | -                                    | -      | 190                                  | A              | 172 |
| Nanoruban               | 300       | 2         | Nanoruban    | -                                    | -      | 114                                  | H              | 174 |
| Nanoruban               | 500       | 2         | Nanoruban    | -                                    | -      | 58                                   | A <sub>B</sub> | 174 |
| Nanoruban               | 400       | 2         | Nanoruban    | 40-80                                | 1,5    | -                                    | A <sub>B</sub> | 175 |
| Nanoruban               | 500       | 1         | Nanoruban    | -                                    | -      | 34                                   | B <sub>A</sub> | 116 |
| Nanoruban               | 500       | 10        | Nanoruban    | 80-600                               | 0,1-8  | -                                    | B <sub>A</sub> | 147 |
| Nanoruban               | 500       | 2         | Nanoruban    | 20-50                                | >100   | -                                    | B <sub>A</sub> | 146 |
| Nanoruban               | 400       | 4         | Nanoruban    | 20-40                                | 2-10   | -                                    | B <sub>A</sub> | 104 |

Le tableau 4 permet de clarifier la relation entre la morphologie du titanate et la variété du TiO<sub>2</sub> obtenue après échange ionique et recuit. En effet, le haut du tableau 4 montre que les nanofeuillets de titanate se transforment après échange ionique et recuit, en TiO<sub>2</sub> anatase.<sup>139</sup> Après échange ionique et recuit, les nanotubes de titanate se transforment en nanotubes d'acide titanique vers 250°C, puis en nanotubes de variété anatase (T = 450°C), et enfin en nanorubans d'anatase (T = 550°C). La variété TiO<sub>2</sub>(B) n'est ainsi pas ou peu rencontrée

lorsque le titanate précurseur est sous forme de tube. Ces relations sont cependant soumises à controverse puisque l'équipe d'Armstrong et al <sup>120</sup> a relaté en 2006 la présence de nanotubes dont la variété a été attribuée au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Leur analyse macroscopique par électrochimie montre cependant la présence d'une grande quantité d'anatase ce qui ne permet sans doute pas d'être aussi affirmatif quant à la présence de nanotubes de variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

A l'inverse, il est clairement observé dans la littérature la présence de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  mélangée à l'anatase en proportion non négligeable lorsque le titanate précurseur est sous la forme de nanorubans (bas du tableau 4). Cette morphologie semble par conséquent plus appropriée en vue de l'obtention de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Cependant, à l'heure actuelle, aucune équipe de recherche n'est parvenue à synthétiser par cette voie, à basse température, du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  pur c'est-à-dire sans anatase. La synthèse du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  pur nanométrique reste donc un objectif à atteindre qui passe par l'étude des intermédiaires précurseurs (titanates et acides titaniques) et de la transformation de l'acide titanique en  $\text{TiO}_2$ .

En résumé, l'étude bibliographique portant sur la synthèse par chimie douce de  $\text{TiO}_2$  nanométrique en trois étapes révèle quatre points qui méritent quelques éclaircissements :

- l'influence de tous les paramètres de synthèse sur la croissance et la morphologie des titanates. La concentration de la solution NaOH, la température et le temps de réaction sont les seuls facteurs régulièrement étudiés.
- la structure des différents nanotitanates. Seuls les nanorubans ont été relativement bien identifiés et présentent une structure de type pseudo-lépidocrocite avec surstructure suivant  $c^*$ .
- la relation entre intermédiaires (titanate et acide titanique) et l'oxyde final. En général, bien que ce ne soit pas toujours précisé, les deux variétés, anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , co-existent. L'obtention de phase pure (anatase ou  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ) permettrait de relier la morphologie du nanotitanate de sodium précurseur avec la variété structurale de  $\text{TiO}_2$  obtenu.

## Conclusion du chapitre I

Actuellement, onze variétés de dioxyde de titane sont répertoriées (du moins dense au plus dense) : la hollandite ( $\text{TiO}_2(\text{H})$ ), le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , la ramsdellite ( $\text{TiO}_2(\text{R})$ ), l'anatase, la brookite, le rutile, la columbite, la baddeleyite, le  $\text{TiO}_2$  type OI, le  $\text{TiO}_2$  type OII et le c- $\text{TiO}_2$  (type  $\text{CaF}_2$ ). Dans les sept premiers composés, le titane exerce une coordinence oxygénée octaédrique et leur structure ne diffère que par le mode d'association des octaèdres  $\text{TiO}_6$  qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets. Les autres sont des structures obtenues sous hautes pressions.

De la structure électronique des  $\text{TiO}_2$  découlent un certain nombre d'applications dans le domaine essentiellement de la photoactivité (photocatalyse, photohydrophilicité et photovoltaïque). Les accumulateurs constituent une autre application pour laquelle la présence de lacunes au sein du  $\text{TiO}_2$  permet l'insertion des ions  $\text{Li}^+$ . Les variétés de dioxyde de titane de faible densité massique sont alors des candidats privilégiés. Hormis la variété hollandite pour laquelle le stockage des ions est difficile malgré de larges tunnels, la structure la moins dense est le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .  $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$  peut présenter des propriétés pseudo-capacitives intéressantes avec une densité de puissance intéressante qui résulte de sa faible compacité et de la taille nanométrique des cristallites qui réduit la longueur des chemins de diffusion du lithium.

Une des voies privilégiées ces dernières années, permettant l'obtention de  $\text{TiO}_2$  nanométrique, anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en particulier, est la synthèse de type "Kasuga". Elle s'effectue en solution par chimie douce. La présence de ligand *hydroxo* dans la sphère de solvation du titane sur un large domaine de pH favorise la condensation des oxydes de titane en solution et rend sa chimie en solution compliquée et relativement mal connue. La condensation peut s'effectuer selon deux types de réaction de substitution nucléophile : l'olation qui conduit à la formation d'un pont *hydroxo* et l'oxolation qui forme un pont *oxo* entre les cations métalliques. Une modification des paramètres chimiques tels que le pH suffit à modifier la condensation des oxydes de titane et conduit à des produits structuralement et/ou morphologiquement différents.

La synthèse de type Kasuga permet l'obtention de  $\text{TiO}_2$  nanométrique. Cette méthode en trois étapes génère deux intermédiaires : les titanates et les acides titaniques. Les titanates sont obtenus en dispersant un oxyde de titane précurseur dans une solution concentrée de soude. La suspension subit ensuite un traitement thermique en autoclave ou à reflux de quelques heures à quelques jours. L'étude bibliographique réalisée sur les titanates révèle la présence de

différentes morphologies. Des nanofeuillets de large diamètre entre 100 et 300 nm et de faible épaisseur (<10 nm) peuvent être obtenus sous reflux lorsque la durée du traitement est de l'ordre de la journée. Pour des temps de réaction supérieurs à un jour, des nanotubes apparaissent. Leur diamètre externe est de l'ordre de 10 nm pour une longueur pouvant atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Le traitement en autoclave à plus haute température (entre 140°C et 160°C) favorise aussi la formation de nanotubes pour une gamme étendue de durées de traitement. A température plus élevée (> 170°C), une autre morphologie, nommée nanoruban, est synthétisée. Les dimensions de ces cristallites sont plus élevées. Leurs largeurs varient de 20 à 1400 nm pour des longueurs comprises entre 0,1 et 10 µm. Plusieurs inconnues subsistent à l'heure actuelle. Les mécanismes de formation des titanates ainsi que leur structure cristallographique constituent les deux principaux points d'intérêts. Après échange ionique et recuit, les dioxydes de titane sont de variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Il est observé sans exception que les nanofeuillets de titanates se transforment en  $\text{TiO}_2$  anatase sans changement morphologique. Les nanotubes et les nanorubans se transforment en anatase avec une proportion plus ou moins importante de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Cependant, il semblerait que la variété anatase soit privilégiée lorsque le titanate est sous forme de nanotubes et que la formation de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  soit favorisée pour des précurseurs de type nanoruban.

## Références bibliographiques

- 1 Greenwood N. N., Earnshaw A. ; *Chemistry of the elements* ; Ed. Butterworth-Heinemann (1984).
- 2 Gambogi J. ; *US Geological Survey* ; (2003).
- 3 Allan W. B., Bousquet L. G. ; Brevet US 2182420 ; (1939).
- 4 Bull D. S. ; *Paint & Resin* ; **52(1)** (1982) p.15.
- 5 Thompson T. L., Yates J. T. Jr ; *Chem. Rev.* ; **106** (2006) p.4428.
- 6 Carp O., Huisman C. L., Reller A. ; *Progress in Solid State Chemistry* ; **32** (2004) p.33.
- 7 Fujishima A., Rao T. N., Tryk D. A. ; *J. Photochem. Photobiol. C* ; (2000) p.1.
- 8 Linsebigler A. L., Lu G., Yates J. T. Jr ; *Chem. Rev.* ; **95** (1995) p.735.
- 9 Herrmann J.-M. ; *Catalysis Today* ; **53** (1999) p.115.
- 10 Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe H. ; *TiO<sub>2</sub> Photocatalysis : Fundamentals and Applications* ; BKC Inc. (Tokyo, Japan) (1997).
- 11 Wang R., Hashimoto K., Fujishima A., Chikuni M., Kojima E., Kitamura A., Shimohigoshi M., Watanabe T. ; *Nature* ; **388** (1997) p.431.
- 12 Grätzel M. ; *Nature* ; **414** (2001) p.338.
- 13 Grätzel M. ; *J. Photochem. Photobiol. C* ; **4** (2003) p.145.
- 14 Hagfeldt A., Grätzel M. ; *Chem. Rev.* ; **95** (1995) p.49.
- 15 O'Regan B., Grätzel M. ; *Nature* ; **353** (1991) p.737.
- 16 Latroche M., Brohan L., Marchand R., Tournoux M. ; *J. Solid State Chem.* ; **81** (1989) p.78.
- 17 Marchand R., Brohan L., Tournoux M. ; *Mat. Res. Bull.* ; **15** (1980) p.1129.
- 18 Feist T. P., Davies O. K. ; *J. Solid State Chem.* ; **101** (1992) p.275.
- 19 Akimoto J., Gotoh Y., Nonose N., Kumagai T., Aoki K., Akei H. ; *J. Solid State Chem.* ; **113** (1994) p.27.
- 20 Weirich T. E., Winterer M., Seifried S., Hahn H., Fuess H. ; *Ultramicroscopy* ; **81** (2000) p.263.
- 21 JCPDS ref. 21-1272 ; Nat. Bur. Stand. (US) Monogr ; **25** (1969).
- 22 Maegher E. P., Lager G. A. ; *Canadian Mineralogist* ; **17** (1979) p.77.
- 23 Swope R. J., Smyth J. R., Larson A. C. ; *American Mineralogist* ; **80** (1995) p.448.
- 24 Bendeliani ; *Geochem. Int.* ; **3** (1966) p.387.
- 25 Simons P. Y., Dachille F. ; *Acta Crystal.* ; **23** (1967) p.334.
- 26 Dubrovinskaia N. A., Dubrovinsky L. S., Ahuja R., Prokopenko V. B., Dmitriev V., Weber H.-P., Osorio-Guillen J. M., Johansson B. ; *Phys. Rev. Lett.* ; **87(27)** (2001) p.275501.
- 27 Dubrovinsky L. S., Dubrovinskaia N. A., Swamy V., Muscat J., Harrison N. M., Ahuja R., Holm B., Johansson B. ; *Nature* ; **410** (2001) p.653.
- 28 Mattesini M., de Almeida J. S., Dubrovinsky L., Dubrovinskaia N., Johansson B., Ahuja R. ; *Physical Review B* ; **70** (2004) p.212101.
- 29 Andersson S. ; *Bulletin de la Société Chimique de France* ; **4** (1969) p.1065.
- 30 Orendorz A., Brodyanski A., Lösch J., Bai L. H., Chen Z. H., Le Y. K., Ziegler C., Gnaser H. ; *Surface Science* ; **600** (2006) p.4347.
- 31 Ding X.Z., Liu X.H., He Y.Z. ; *J. Mater. Sci. Lett.* ; **15** (1996) p.1789.
- 32 Zhang H., Banfield J.F. ; *J. Mater. Res.* ; **15** (2000) p.437.
- 33 Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., Kawahata R. ; *J. Solid State Chem.* ; **178** (2005) p.3110.
- 34 Zhu K.-R., Zhang M.-S., Hong J.-M., Yin Z. ; *Mat. Sc. Eng. A* ; **403** (2005) p.87.
- 35 Banfield J., Veblen D., Smith D. ; *Amer. Mineralogist* ; **76** (1991) p.343.
- 36 Catlow C. R. A., Cormack A. N., Theobald F. ; *Acta Cryst.* ; **B40** (1984) p.195.
- 37 Feist T. P., Mocarski S. J., Davies P. K., Jacobson A. J., Lewandowski J. T. ; *Solid State Ionics* ; **28-33** (1988) p.1338.
- 38 Feist T. P., Davies P. K. ; *J. Solid State Chem.* ; **101** (1992) p.275.
- 39 Brohan L., Verbaere A., Tournoux M., Demazeau G. ; *Mat. Res. Bull.* ; **17** (1982) p.355.
- 40 Lin C.-H., Cjao J.-H., Liu C.-H., Chang J.-C., Wang F.-C. ; *Langmuir* ; **24** (2008) p.9907.
- 41 Li W., Liu C., Zhou Y., Bai Y., Feng X., Yang Z., Lu L., Lu X., Chan K.-Y. ; *J. Phys. Chem. C* ; **112** (2008) p.20539.
- 42 Asahi R., Taga Y., Mannstadt W., Freeman A.J. ; *Phys. Rev. B* ; **61** (2000) p.7459.
- 43 Grant F. A. ; *Rev. Mod. Phys.* ; **31** (1959) p.646.
- 44 Tang H., Prasad K., Sanjinès R., Schmidt P. E., Lévy F. ; *J. Appl. Phys.* ; **75** (1994) p.2042.
- 45 Betz G., Tributsch H., Marchand R. ; *J. Appl. Electrochem.* ; **14** (1984) p.315.
- 46 Yin S., Wu J., Aki M., Sato T. ; *Int. J. Inorg. Mater.* ; **2** (2000) p.325.

- 47 Toritsuka M. ; *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* ; **8** (1990).
- 48 Carp O., Huisman C. L., Reller A.; *Progress in Solid State Chem.*; **32** (2004) p.33.
- 49 [www.cap-xx.com/resources/reviews/pwr-v-enrgy.htm](http://www.cap-xx.com/resources/reviews/pwr-v-enrgy.htm).
- 50 Kötzt R., Carlen M.; *Electrochem. Acta* ; **45** (2000) p.2483.
- 51 Patil A., Patil V., Shin D. W., Choi J.-W., Paik D.-S., Yoon S.-J.; *Materials Research Bulletin* ; **43** (2008) p.1913.
- 52 Wang Q., Zakeeruddin S. M., Exnar I., Grätzel M.; *Electrochem. Comm.* ; **10** (2008) p.651.
- 53 Huggins R. A.; *J. Power Sources* ; **81** (1999) p.13.
- 54 Larcher D., Beattie S., Morcrette M., Edström K., Jumas J.-C., Tarascon J.-M.; *J. Mater. Chem.* ; **17** (2007) p.3759.
- 55 Wen C. J., Huggins R. A.; *J. Solid State Chem.* ; **35** (1980) p.376.
- 56 Wen C. J., Huggins R. A.; *J. Electrochem. Soc.* ; **128** (1981) p.1181.
- 57 Li J., Dahn J. R.; *J. Electrochem. Soc.* ; **154** (3) (2007) A156-A161.
- 58 Suresh P., Shukla A. K., Shivashankar S. A., Munichandraiah N.; *J. Power Sources* ; **110** (1) (2002) p.11.
- 59 Bang H. J., Kim S., Prakash J.; *J. Power Sources* ; **92** (2001) p.45.
- 60 Thackeray M. M.; *Nat. Mater.* ; **1** (2002) p.81.
- 61 Fransson L. M. L., Vaughey J. T., Benedek R., Edstrom K., Thomas J. O., Tacheray M. M.; *Electrochem. Comm.* ; **3** (2001) p.317.
- 62 Thomas J.; *Nat. Mater.* ; **2** (2003) p.2001.
- 63 Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.-M.; *Nature* ; **407** (2000) p.496.
- 64 Pereira N., Dupont L., Tarascon J.-M., Klein L. C., Amatucci G. G.; *J. Electrochem. Soc.* ; **150** (2003) A1273.
- 65 Li H., Richter G.; *J. Mater. Adv. Mater.* ; **15** (2003) p.736.
- 66 Badway F., Klein L. C., Amatucci G. G.; *Electrochem. Solid-State Lett.* ; **8** (2005) A179.
- 67 Pralong V., Souza D. C. S., Leung K. T., Nazar L.; *Electrochem. Comm.* ; **4** (2002) p.516.
- 68 Sandrok G.; *J. Alloys Compd.* ; **293** (1999) p.877.
- 69 Oumellal Y., Rougier A., Nazri G. A., Tarascon J.-M., Aymard L.; *Nat. Mater.* ; **7** (2008) p.916.
- 70 Crosnier O., Nazar L. F.; *Electrochem. Solid-State Lett.* ; **7** (2004) A187.
- 71 Gillot F., Boyanov S., Dupont L., Doublet M.-L., Morcrette M., Monconduit L., Tarascon J.-M.; *Chem. Mater.* ; **17** (2005) p.6327.
- 74 Wang H., Pan Q., Zhao J., Yin G., Zuo P.; *J. Power Sources* ; **167** (2007) p.206.
- 75 Chen L. B., Lu N., Xu C.M., Yu H.C., Wang T.H.; *Electrochimica Acta* ; **54** (2009) p.4198.
- 76 Yazami R., Touzain P.; *J. Power Sources* ; **9** (1983) p.365.
- 77 *Advances in Lithium-ion Batterie* (Eds.: W. van Schalkwijk, B. Scrosati), Kluwer Academic/Plenum, New York, 2002.
- 78 Sato K., Noguchi M., Demachi A., Oki N., Endo N.; *Science* ; **264** (1994) p.22.
- 79 Naji A., Ghanbaja J., Humbert B., Willmann P., Billaud D.; *J. Power Sources* ; **63** (1996) p.33.
- 80 Aurbach D., Zaban A., Ein-Eli Y., Weissman I., Chusid O., Markovsky B.; *J. Power Sources* ; **68** (1997) p.91.
- 81 Xu K.; *Chem. Rev.* ; **104** (2004) p.4303.
- 82 Simon B., Boeue J.-P.; U.S. Pat. ; 5,626,981 (1997).
- 83 Yan G., Fang H., Zhao H., Li G., Yang Y., Li L.; *J. Alloys Compounds* ; **470** (2009) p.544.
- 84 Murphy D. W., Cava R. J., Zahurak S. M., Santoro A.; *Solid State Ionics* ; **9-10** (1983) p.413.
- 85 Ferg E., Gummow R. J., De Kock A., Thackeray M. M.; *J. Electrochem. Soc.* ; **141** (1994) L147.
- 86 Colbow K. M., Dahn J. R., Haering R. R.; *J. Power Sources* ; **26** (1989) p.397.
- 87 Brousse T., Fragnaud P., Marchand R., Schleich D. M., Bohnke O., West K.; *J. Power Sources* ; **68** (1997) p.412.
- 88 Amatucci G. G., Badway F., Du Pasquier A., Zheng T.; *J. Electrochem. Soc.* ; **148** (8) (2001) A930-A939.
- 89 Du Pasquier A., Plitz I., Menocal S., Amatucci G.; *J. Power Sources* ; **115** (2003) p.171.
- 90 Gover R. K. B., Tolchard J. R., Tukamoto H., Murai T., Irvine J. T. S.; *J. Electrochem. Soc.* ; **146** (1999) p.4348.
- 91 Cho W., Kashiwagi T., Ra W., Nakayama M., Wakihara M., Kobayashi Y., Miyashiro H.; *Electrochim. Acta* ; **54** (2009) p.1842.
- 92 Chen F., Li R. G., Hou M., Liu L., Wang R., Deng Z. H.; *Electrochim. Acta* ; **51** (2005) p.61.
- 93 Arroyo y de Dompablo M. E., Morán E., Várez A., Gracia-Alvarado F.; *Mater. Res. Bull.*; **32** (1997) p.993.
- 94 Chiba K., Kijima N., Takahashi Y., Idemoto Y., Akimoto J.; *Solid State Ionics* ; **178** (2008) p.1725.
- 95 Kikkawa S., Yasuda F., Koizumi M.; *Mater. Res. Bull.* ; **20** (1985) p.1221.
- 96 Noailles L. D., Johnson C. S., Vaughey J. T., Thackeray M. M.; *J. Power Sources* ; **81-82** (1999) p.259.

- 97 Reddy M. A., Kishore M. S., Pralong V., Varadaraju U. V., Raveau B.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **10** (2) (2007) A29.
- 98 Reddy M. A., Pralong V., Varadaraju U. V., Raveau B.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11** (8) (2008) A132.
- 99 Baudrin E., Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Dupont L., Tarascon J.-M.; *Electrochem. Commun.* ; **9** (2007) p.337.
- 100 Hu Y.-S., Kienle L., Guo Y.-G., Maier J.; *Adv. Mater.* ; **18** (2006) p.1421.
- 101 Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* ; **129** (2007) p.4323.
- 102 Hardwick L. J., Holzapfel M., Novák P., Dupont L., Baudrin E.; *Electrochim. Acta* ; **52** (2007) p.5357.
- 103 Nussli G., Yoshizawa K., Yamabe T.; *J. Mater. Chem.* ; **7** (1997) p.2529.
- 104 Armstrong A. R., Armstrong G., Canales J., Bruce P. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* ; **43** (2004) p.2286.
- 105 Brohan L., Marchand R.; *Solid State Ionics* ; **9-10** (1983) p.419.
- 106 Morin F. J.; *Phys. Rev. Lett.* ; **3** (1959) p.34.
- 107 Théobald F.; *J. Less-Common Met* ; **53** (1977) p.55.
- 108 Oka Y., Yao T., Yamamoto N.; *J. Mater. Chem.* ; **1** (1991) p.815.
- 109 Armstrong G., Canales J., Armstrong A. R., Bruce P. G.; *J. Power Sources* ; **178** (2008) p.723.
- 110 West K., Zachau-Christiansen B., Skaarup S., Saidi Y., Barker J., Olsen I. I., Pynenburg R., Koksang R.; *J. Electrochem. Soc.*; **143** (1996) p.3.
- 111 Guy D., Lestriez B., Guyomard D.; *Adv. Mater.* ; **16** (2004) p.553.
- 112 Padhi A. K., Nanjundaswamy K. S., Goodenough J. B.; *J. Electrochem. Soc.*; **144** (1997) p.1188.
- 113 Huang Y.-H., Boodenough J. B.; *Chem. Mater.* ; **20(23)** (2008) p.7237.
- 114 Kang B., Ceder G.; *Nature* ; **458** (2009) p.190.
- 115 Nussli G., Yoshizawa K., Yamabe T.; *J. Mater. Chem.*; **7** (1997) p.2529.
- 116 Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M.; *Chem. Mater.*; **17** (2005) p.1248.
- 117 Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T., Atlung S.; *Solid State Ionics* ; **28-30** (1988) p.1176.
- 118 Lindström H., Södergren S., Solbrand A., Rensmo H., Hjelm J., Hagfeldt A., Lindquist S. E.; *J. Phys. Chem. B* ; **101** (1997) p.7717.
- 119 Van de Krol R., Goossens A., Schoonman J.; *J. Phys. Chem. B* ; **103** (1999) p.7151.
- 120 Armstrong G., Armstrong A. R., Canales J., Bruce P. G.; *Electrochem. Solid-State Lett.* ; **9(3)** (2006) A139-A143.
- 121 Brousse T., Marchand R., Taberna P.-L., Simon P.; *J. Power Sources* ; **158** (2006) p.571.
- 122 Yuan T., Cai R., Wang K., Ran R., Liu S., Shao Z.; *Ceramics International* ; **35** (2009) p.1757.
- 123 Wilkening M., Lyness C., Armstrong A. R., Bruce P. G.; *J. Phys. Chem. C* ; **113** (12) (2009) p.4741.
- 124 Tarascon J.-M., Armand M.; *Nature* ; **407** (2000) p.496.
- 125 Sudant G., Baudrin E., Larcher D., Dunn B., Tarascon J.-M.; *J. Electrochem. Soc.*; **151** (2004) A666.
- 126 Sudant G., Baudrin E., Larcher D., Tarascon J.-M.; *J. Mater. Chem.* ; **15** (2005) p.1263.
- 127 Baudrin E., Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Tarascon J.-M.; *Electrochem. Comm.* ; **9** (2007) p.337.
- 128 Ghicov A., Tsuchiya H., Hahn R., Macak J. M., Muñoz A. G., Schmuki P.; *Electrochem. Comm.*; **8** (2006) p.528.
- 129 Reiman K. H., Brace K. M., Gordon-Smith T. J., Nandhakumar I., Attard G. S., Owen J. R.; *Electrochem. Com.*; **8** (2006) p.517.
- 130 Inaba M., Oba Y., Niina F., Murota Y., Ogino Y., Tasaka A., Hirota K.; *J. Power Sources* ; **189** (2009) p.580.
- 131 Reichmann M. G., Bell A. T.; *Langmuir* ; **3** (1987) p.111.
- 132 Reichmann M. G., Bell A. T.; *Langmuir* ; **3** (1987) p.563.
- 133 Kobayashi M., Petrykin V. V., Kakihana M., Tomita K., Yoshimura M.; *Chem. Mater.* ; **19** (2007) p.5373.
- 134 Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K.; *Langmuir* ; **14** (1998) p.3160.
- 135 Jolivet J.-P.; *De la solution à l'oxyde* ; Edp Sciences (1998).
- 136 Jorgensen W.L., Salem L.; *The Organic Chemist's Book of Orbitals*, Academic Press, New York (1973).
- 137 Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K.; *Adv. Mater.*; **11(15)** (1999) p.1307.
- 138 Wei M., Konishi Y., Arakawa H.; *J. Mater. Sci.* ; **42** (2007) p.529.
- 139 Peng C.-W., Ke T.-Y., Brohan L., Richard-Plouet M., Huang J.-C., Puzenat E., Chiu H.-T., Lee C.-Y.; *Chem. Mater.* ; **20** (2008) p.2426.
- 140 Zhu K. R., Yuan Y., Zhang M. S., Hong J. M., Deng Y., Yin Z.; *Solid State Com.* ; **144** (2007) p.450.
- 141 Bavykin D. V., Parmon V. N., Lapkin A. A., Walsh F. C.; *J. Mater. Chem.* ; **14** (2004) p.3370.
- 142 Yu J., Yu H.; *Mat. Chem. Phys.* ; **100** (2006) p.507.
- 143 Ma R., Bando Y., Sasaki T.; *Chem. Phys. Lett.* ; **380** (2003) p.577.
- 144 Lan Y., Gao X., Zhu H., Zheng Z., Yan T., Wu F., Ringer S. P., Song D.; *Adv. Funct. Mat.* ; **15** (2005) p.1310.
- 145 Morgan D. L., Zhu H.-Y., Frost R. L., Waclawik E. R.; *Chem. Mater.*; **20** (2008) p.3800.

- 
- 146 Wei M., Qi Z.-M., Ichihara M., Honma I., Zhou H.; *Chem. Phys. Lett.* ; **424** (2006) p.316.
- 147 Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Fraunth J., Lebedev O. I., Churagulov B. R., Tendeloo G. V., Yoshimura M.; *J. Phys. Chem. B* ; **110** (2006) p.4030.
- 148 Bavykin D. V., Friedrich J. M., Walsh F. C.; *Adv. Mater.* ; **18** (2006) p.2807.
- 149 Yao B. D., Chan Y. F., Zhang X. Y., Zhang W. F., Yang Z. Y., Wang N.; *Appl. Phys. Lett.* ; **82(2)** (2003) p.281.
- 150 Zhang S., Peng L.-M., Chen Q., Du G. H., Dawson G., Zhou W. Z.; *Phys. Rev. Lett.* ; **91(25)** (2003) p.256103.
- 151 Ma R., Bando Y., Sasaki T.; *J. Phys. Chem. B* ; **108** (2004) p.2115.
- 152 Wu D., Liu J., Zhao X., Li A., Chen Y., Ming N.; *Chem. Mater.* ; **18** (2006) p.547.
- 153 Wang Y. G., Zhang X. G.; *J. Electrochem. Soc.* ; **152** (2005) A671.
- 154 Wang Y. G., Zhang X. G.; *Electrochem. Acta* ; **49** (2004) p.1957.
- 155 Du G. H., Chen Q., Che R. C., Yuan Z. Y., Peng L.-M.; *Appl. Phys. Lett.* ; **79** (2001) p.3702.
- 156 Chen Q., Zhou W., Du G., Peng L. M.; *Adv. Mater.* ; **14** (2002) p.1208.
- 157 Sun X., Li Y.; *Chem.-Eur. J.* ; **9** (2003) p.2229.
- 158 Thorne A., Kruth A., Tunstall D., Irvine J. T. S., Zhou W.; *J. Phys. Chem. B* ; **109** (2005) p.5439.
- 159 Wu D., Liu J., Zhao X., Li A., Chen Y., Ming N.; *Chem. Mater.* ; **18** (2006) p.547.
- 160 Yang J., Jin Z., Wang X., Li W., Zhang J., Zhang S., Guo X., Zhang Z.; *Dalton Trans.* ; **20** (2003) p.3898.
- 161 Tsai C. C., Teng H.; *Chem. Mater.* ; **18** (2006) p.367.
- 162 Nian J. N., Teng H.; *J. Phys. Chem. B* ; **110** (2006) p.4193.
- 163 Ma R., Fukuda K., Sasaki T., Osada M., Bando Y.; *J. Phys. Chem. B* ; **109** (2005) p.6210.
- 164 Gao T., Fjellvag H., Norby P.; *J. Phys. Chem. B* ; **112** (2008) p.9400.
- 165 Reichertz P. P., Yost W. J.; *J. Chem. Phys.* ; **14(8)** (1946) p.495.
- 166 Milligan W. O., McAtee J. L.; *J. Phys. Chem.* ; **60** (1956) p.273.
- 167 He T., Xiang L., Zhu S.; *Langmuir* ; **24(15)** (2008) p.8284.
- 168 Cudennec Y., Lecerf A.; *C. R. Acad. Sci. Paris, Chimie / Chemistry* ; **4** (2001) p.885.
- 169 Grey I. E., Li C., Madsen I. C., Watts J. A.; *J. Solid State Chem.* ; **66** (1987) p.7.
- 170 Le Granvalet-Mancini M., Brohan L., Marie A. M., Tournoux M.; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* ; **31** (1994) p.767.
- 171 Le Granvalet-Mancini M., Marie A. M., Roucau C., Caldes M., Brohan L.; *Microsc. Microanal. Microstructure* ; **8** (1997) p.203.
- 172 Qamar M., Yoon C. R., Oh H. J., Kim D. H., Jho J. H., Lee K. S., Lee W. J., Lee H. G., Kim S. J.; *Nanotechnology* ; **17** (2006) p.5922.
- 173 Morgado Jr E., Jardim P. M., Marinkovic B. A., Rizzo F. C., de Abreu M. A. S., Zotin J. L., Araújo A. S.; *Nanotechnology* ; **18** (2007) p.495710.
- 174 Jitputti J., Suzuki Y., Yoshikawa S.; *Catalysis Com.* ; **9** (2008) p.1265.
- 175 Wang Y., Wu M., Zhang W. F.; *Electrochim. Acta* ; **53** (2008) p.7863.



## ***CHAPITRE II :***

# SYNTHÈSE PAR CHIMIE DOUCE ET CARACTÉRISATION DE TITANATES DE SODIUM

# SOMMAIRE

## Chapitre II : Synthèse par chimie douce et caractérisation de titanate de sodium

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Introduction .....</b>   | <b>45</b> |
| <b>1. Des nanotubes aux nanorubans .....</b>  | <b>46</b> |
| 1.1. Conditions expérimentales .....  | 46        |
| 1.2. Conditions expérimentales versus cristallinité .....   | 47        |
| 1.3. Cristallinité versus morphologies .....  | 51        |
| 1.3.1. Etude de la morphologie par microscopie électronique à transmission.....   | 51        |
| 1.3.2. Etude de la surface spécifique BET et de la porosité BJH .....   | 58        |
| 1.3.3. Etude des feuillets d'oxyde de titane par spectroscopie Raman .....  | 59        |
| 1.4. Effet de l'agitation de la suspension .....  | 62        |
| <b>2. Les nanosphères .....</b>   | <b>64</b> |
| 2.1. Apparition pendant le reflux.....  | 64        |
| 2.1.1. Transformation des rubans en "sphères" amorphes .....  | 64        |
| 2.1.1.1. Description des synthèses des nanorubans de titanate de sodium.....  | 64        |
| 2.1.1.2. Transformation inexistante, partielle ou totale des nanorubans .....   | 64        |
| 2.1.1.3. Formulation des composés.....  | 67        |
| 2.1.2. Nature des carbonates.....   | 69        |
| 2.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge .....  | 69        |
| 2.1.2.2. Etude par XPS .....  | 71        |
| 2.2. Après le reflux : effet du lavage à l'eau.....   | 75        |
| 2.2.1. Ajout d'une faible quantité d'eau lors du lavage : transformation totale des nanorubans sous<br>forme de nanosphères ..... | 75        |
| 2.2.2. Lavage modéré : transformation partielle des nanorubans .....  | 78        |
| 2.2.3. Lavage important : échange ionique partiel et décarbonatation .....  | 81        |
| 2.3. Origine des nanosphères.....   | 82        |
| <b>Conclusion du chapitre II .....</b>  | <b>84</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>   | <b>86</b> |

## Introduction

La synthèse développée dans ce chapitre est inspirée des travaux de Kasuga et al.<sup>1</sup> Elle est effectuée en milieu aqueux basique et conduit à la formation d'un titanate de sodium lamellaire. Ce dernier servira de précurseur aux dioxydes de titane, dont les caractéristiques seront détaillées dans les chapitres suivants.

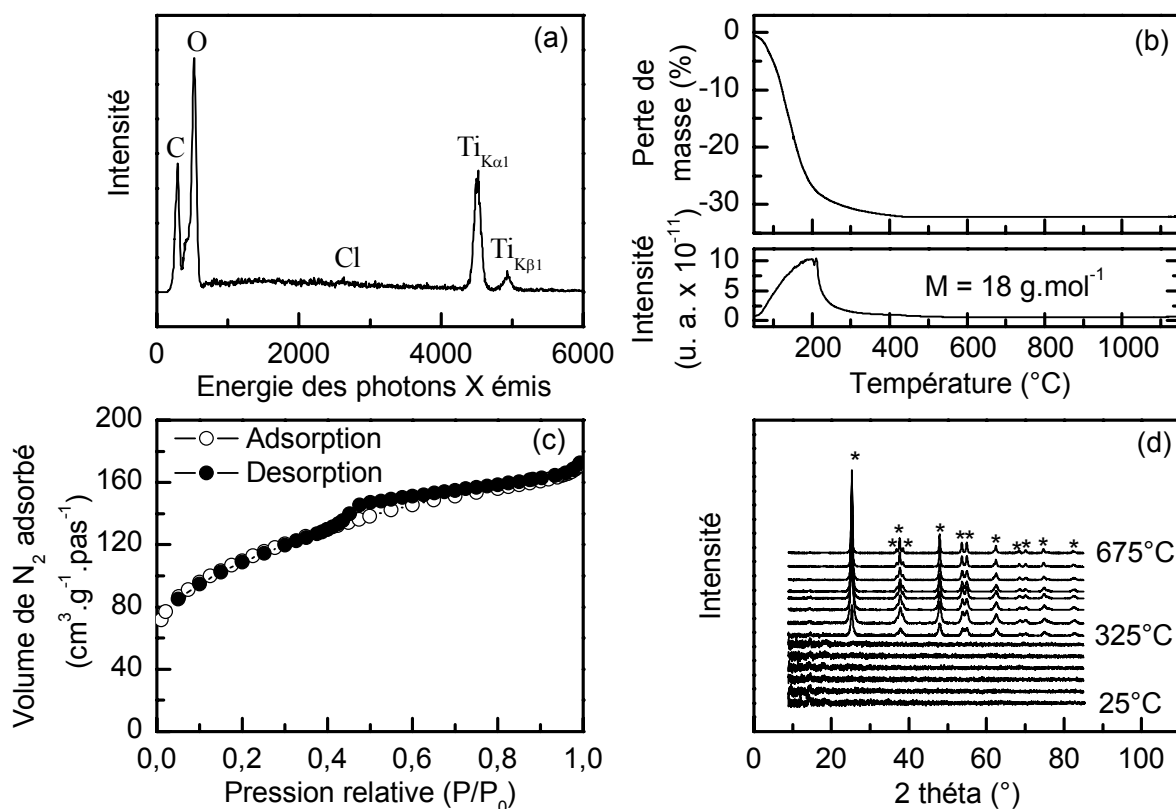
Malgré les nombreuses publications réalisées ces dix dernières années sur le titanate de sodium synthétisé en solution aqueuse (voir chapitre I § 3.2), différents aspects restent à éclaircir. Si l'influence de la température de traitement en autoclave sur la morphologie a été clairement établie, l'étude des paramètres mis en jeu lors de synthèses à reflux demeure très limitée. Afin de disposer de quantité de produits de l'ordre de quelques grammes, cette technique nous apparaît intéressante, il est en effet assez aisé de faire des transferts d'échelles pour augmenter la quantité de poudre préparée. Ainsi, avons nous fait le choix de travailler à reflux. La relation entre les paramètres de synthèse à reflux et la croissance des cristallites de titane, mais aussi la structure des nanotubes et des nanorubans de titanates, ou encore la formation des nanorubans sont des points qui méritent d'être précisés.

Ce chapitre se décompose en deux points principaux. En premier lieu, cristallinité, morphologies et variétés des titanates de sodium seront étudiées et corrélées aux paramètres de synthèse. En particulier, conformément à ce qui est relaté dans la littérature lors des synthèses sous autoclave, nous verrons que la polymérisation inorganique conduit sous reflux aux deux morphologies nanotubes et nanorubans, de formulations  $(\text{NaOH})_x\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$  avec  $x = 0,3-0,5$  et  $y = 0,4-0,7$ . Des semi-nanotubes, composés intermédiaires entre les nanotubes et les nanorubans, seront aussi observés. En second lieu, la stabilité des nanorubans sera étudiée. Nous verrons qu'ils sont susceptibles de se transformer en une troisième morphologie s'apparentant à des nanosphères d'oxyde de titane. Le caractère amorphe de ces particules, et donc non décelable aisément par diffraction des rayons X, constitue probablement une des raisons permettant d'expliquer que cette structure ne soit pas rapportée dans la littérature. L'autre raison est que la formation de ces nanosphères semble être intimement liée à la présence de carbonates, dont la teneur est faible lors des synthèses en autoclave. La nature des carbonates sera étudiée par spectroscopie infra-rouge et par spectroscopie de photons X. Enfin, l'étude des trois morphologies et leur obtention de manière distincte, s'avèrera d'une importance capitale, dans le chapitre suivant, pour la compréhension de la transformation des titanates précurseurs en  $\text{TiO}_2$ .

# 1. Des nanotubes aux nanorubans

## 1.1. Conditions expérimentales

La synthèse de titanate de sodium à reflux que nous avons suivie s'effectue de la manière suivante. Un oxyde de titane hydraté précurseur a été utilisé comme matériau de départ. Il est obtenu par précipitation d'une solution d'oxy-chlorure de titane, " $\text{TiOCl}_2$ " ( $4,85 \text{ mol.L}^{-1}$  dans  $\text{HCl}$ , Millennium) : 20mL de solution sont introduits dans un excès (200mL) d'ammoniac aqueux (SDS, 12,5 % en masse). Le précipité blanc est filtré, rincé trois fois avec de l'eau désionisée et finalement séché à  $70^\circ\text{C}$ . La figure 1 présente quelques caractéristiques de cet oxyde de titane hydraté.



**Figure 1 : Caractéristiques de l'oxyde de titane hydraté utilisé comme précurseur du titanate. (a) Spectre de dispersion d'énergie X, (b) analyse thermogravimétrique (ATG-MS) réalisée entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1200^\circ\text{C}$  sous argon à  $5^\circ\text{C.min}^{-1}$ , (c) isotherme d'absorption-désorption d'azote réalisé à  $77 \text{ K}$  ( $-196^\circ\text{C}$ ),  $P_0$  est la pression de vapeur saturante de l'azote à  $77\text{K}$ , (d) diagrammes de diffraction des rayons X réalisés en température entre  $25^\circ\text{C}$  et  $675^\circ\text{C}$  par pas de  $50^\circ\text{C}$ , les étoiles indiquent les raies de diffraction du  $\text{TiO}_2$  anatase.**

Comme le montre la figure 1(a), présentant le spectre des photons X, émis sous une tension d'accélération des électrons de 10 keV, l'oxyde de titane hydraté est exempt de chlore (Cl) témoignant d'un rinçage à l'eau suffisant. La formulation chimique, découlant de l'analyse thermogravimétrique couplée à un spectromètre de masse (ATG-MS), (Figure 1(b)) s'écrit  $\text{TiO}_2 \cdot 2.0 \text{ H}_2\text{O}$ . L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote exposé sur la figure 1(c) et réalisé à 77K (-196°C) sur la poudre séchée affiche une surface spécifique  $S = 550 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  de type Langmuir (monocouche d'azote i.e. existence de microporosité). Cette surface très élevée est très certainement favorable à une dissolution rapide, en milieu alcalin, de l'oxyde de titane hydraté pendant le reflux. L'analyse par diffraction des rayons X en température *in situ* (Figure 1(d)) met en évidence le caractère amorphe de l'oxyde de titane à 25 °C. Il cristallise à partir de 325°C en  $\text{TiO}_2$  de variété anatase. Des résultats similaires ont été obtenus par D.-S. Seo et al.<sup>2</sup>

Les titanates de sodium sont obtenus selon une procédure proche de celle développée par Kasuga et al.<sup>1</sup> 1 g de l'oxyde de titane hydraté est dispersé dans 30 mL d'une solution concentrée en soude. La concentration en titane est donc de  $0,28 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le ballon en téflon, dans lequel s'effectue la réaction, a une capacité de 300 mL. Il est surmonté d'une colonne réfrigérante permettant aux gaz qui s'évaporent de la suspension de se condenser et de retourner sous forme liquide dans la suspension. Le volume de la suspension est alors constant au cours du temps. Le ballon est placé dans un bain d'huile chauffé à 150°C. La synthèse a donc lieu à la température d'ébullition de la solution de soude concentrée, soit  $\sim 120^\circ\text{C}$ . Durant le temps de réaction d'hydrolyse du précurseur et de condensation du titanate, la suspension est soumise à une agitation vigoureuse à l'aide d'un barreau d'agitation de 2 cm de long. A la fin de la réaction, la suspension est rincée à l'eau désionisée et centrifugée à 10 000 tours par minute, plusieurs fois, afin d'éliminer l'excès de soude. Le rinçage est interrompu lorsque le pH du surnageant devient inférieur à 12. Finalement, le solide est séché à 70°C sous air pendant plus de 24h.

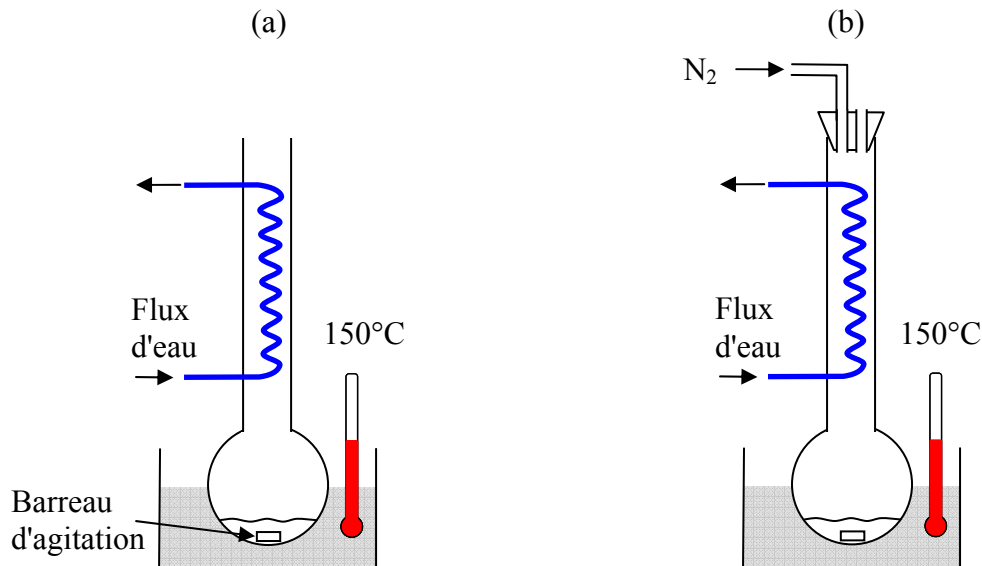
## 1.2. Conditions expérimentales versus cristallinité

Huit titanates ont été synthétisés par la méthode précédemment décrite. Ils diffèrent par 3 paramètres de synthèse : la durée de réaction (entre 1 et 10 jours), la concentration en soude (10, 11 ou  $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et la nature du gaz au-dessus de la solution (Air ou azote pur). . Le tableau 1 présente les facteurs utilisés pour chacun des 8 titanates.

**Tableau 1 : Paramètres expérimentaux testés pour la synthèse de 8 titanates numérotés de 1 à 8.**

| N° du titanate | Concentration en soude (mol.L <sup>-1</sup> ) | Durée (jours) | Nature du gaz |
|----------------|---|---------------|---------------|
| 1              | 10  | 4             | Azote         |
| 2              | 10  | 1             | Air           |
| 3              | 12  | 1             | Air           |
| 4              | 10  | 10            | Azote         |
| 5              | 11  | 4             | Air           |
| 6              | 10  | 4,6           | Air           |
| 7              | 12  | 2             | Air           |
| 8              | 12  | 3             | Air           |

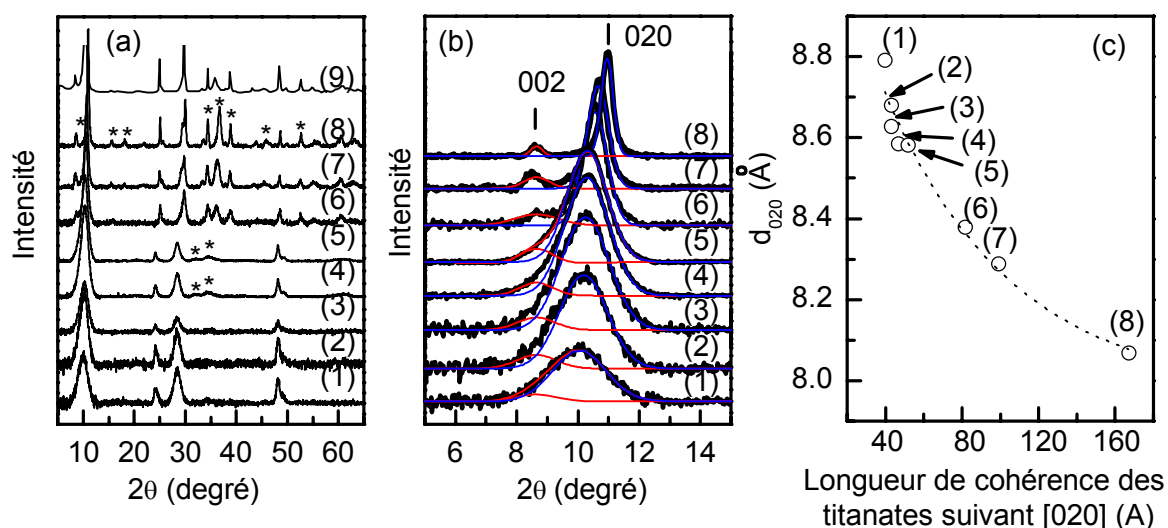
Les reflux sous azote sont menés en faisant circuler le gaz au dessus de la suspension, tandis que, dans l'autre cas, la colonne à reflux est laissée ouverte, de telle sorte que l'air soit renouvelé au dessus de la suspension (Figure 2). L'impact de la nature du gaz sera développé plus amplement au §2.3 p.82

**Figure 2: Schémas des synthèses des titanates de sodium sous reflux (a) sous air et (b) sous azote.**

La figure 3(a) présente les diagrammes de diffraction des rayons X pour les 8 titanates. Ils sont typiques des diagrammes de titanate de sodium observés dans la littérature, qu'ils soient synthétisés à reflux,<sup>3-5</sup> ou en autoclave.<sup>6,10,12,37</sup> Le diagramme de diffraction du titanate de

sodium obtenu par autoclave à 180°C par C.-W. Peng et al.<sup>4</sup> est présenté en haut de la figure 3(a). Il porte le numéro 9. La structure de ces nanorubans est de type pseudo-lépidocrocite avec une surstructure d'ordre 7 suivant *c*. Les paramètres de maille proposés sont  $a = 3,7000(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 17,816(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 22,077(3) \text{ \AA}$  et  $\beta = 92,70(1)^\circ$ . La ressemblance de ce diagramme avec ceux des titanates 6, 7 et 8 indique que ces derniers sont également de type pseudo-lépidocrocite avec surstructure.

Comme les pics de diffraction du composé (1) se retrouvent dans les 7 autres composés, il est probable que l'ensemble des titanates soient de type pseudo-lépidocrocite. Cette hypothèse sera confirmée au paragraphe 1.3 p.51 lors de l'étude par microscopie électronique à transmission. Les raies repérées par des étoiles sur la figure 3(a), inexistantes sur les diagrammes 1, 2 et 3, de faibles intensités sur les diagrammes 4 et 5 et de plus fortes intensités sur les diagrammes 6, 7 et 8 reflètent vraisemblablement une taille de cristallites croissante dans la direction *c*.



**Figure 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sur les 8 titanates. Les numéros des titanates renvoient à ceux du tableau 1. Le composé (9) est extrait de la littérature, il correspond à un titanate de sodium de type pseudo-lépidocrocite synthétisé en autoclave à 180°C.<sup>4</sup> (a) Diagrammes de  $2\theta = 5 - 65^\circ$  (les raies supplémentaires des échantillons (4-8) par rapport à l'échantillon (1) sont repérées par des étoiles), (b) zoom sur la zone  $2\theta = 5 - 15^\circ$ , l'indexation de la raie 020 suppose que la structure est de type pseudo-lépidocrocite, celle de la raie 002 résulte de l'existence d'une surstructure d'ordre 7 selon *c*, (c) évolution de la distance entre les plans (020) en fonction de la longueur de cohérence des cristallites déduite de la largeur à mi-hauteur de la raie 020 (voir texte pour plus de précision).**

La figure 3(b) présente l'évolution de la raie interfeuillet des 8 titanates de sodium, pour  $2\theta = 5-15^\circ$ . La raie interfeuillet peut être indexée (020), dans une maille similaire à celle indiquée plus haut. La diminution de la largeur de cette raie, du composé 1 au composé 8, traduit une augmentation de la taille des cristallites suivant  $b$ , accompagnée d'un décalage vers les angles plus importants qui reflète une diminution de la distance interfeuillet. En comparant les titanates 2 et 3, on remarque que la concentration élevée de la solution NaOH favorise une taille de particule importante. Il en est de même avec la durée de réaction (titanates 7 et 8, et titanates 1 et 4). Ces deux paramètres qui accroissent la taille des cristallites de titanate sont, au même titre que l'élévation de la température de traitement de la suspension dans le cas d'un traitement en autoclave, couramment recensés dans la littérature.<sup>6-12</sup> Enfin, la nature de l'atmosphère semble avoir un impact non négligeable sur la cristallinité des titanates. Les synthèses réalisées sous air engendrent des cristallites de dimensions plus grandes que celles faites sous azote (titanates 1 et 2, titanates 4 et 6). De ces observations, nous pouvons penser que les carbonates présents dans la suspension et provenant de la dissolution du  $\text{CO}_2$  de l'air sont à l'origine de la croissance accélérée des titanates. Nous verrons au § 2.3 qu'il en est tout autre. La raie (002) apparaissant à  $2\theta = 8,65^\circ$  sur le diagramme du composé 8, correspond à une distance de  $10,2 \text{ \AA}$ , soit deux fois le paramètre de maille  $c$  de la pseudo-lépidocrocite présentant une surstructure suivant  $c$  ( $c \sim 20,4 \text{ \AA}$ ). Alors que cette surstructure est évidente pour les diagrammes des composés 6, 7 et 8, ce n'est pas le cas pour les composés 1 à 5. Ainsi l'analyse suivante a-t-elle été limitée à la raie (020).

Les largeur et position angulaire de la raie interfeuillet 020 de chaque composé sont converties en taille de cristallites et distances interfeuillets sur la figure 3(c). En abscisse, la taille des cristallites selon  $b$  est estimée d'après la relation de Debye-Scherrer :

$$t_{020}(\text{nm}) = \frac{0.09\lambda_{\text{Cu}}}{2\Delta(\theta)\cos(\theta)}$$

où

- $t_{020}$  est la taille des cristallites suivant la direction [020]
- $\theta$  est le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)
- $\Delta(\theta)$  est la pleine largeur à mi-hauteur de la raie 020, exprimée en radians.
- $\lambda_{\text{Cu}}$  est la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5406 \text{ \AA}$ )

En ordonnée, la distance interréticulaire entre les plans (020) extraite de la loi de Bragg est :



$$2d_{020} \sin(\theta) = \lambda_{Cu}$$

La position et la largeur des deux raies sont affinées, à l'aide du logiciel *Origin*, en utilisant une fonction gaussienne pour reproduire les intensités expérimentales. Tous les paramètres (position, largeur et aire) sont affinés sans contrainte.

On observe ainsi que la croissance significative des cristallites entre les échantillons (1) ( $t_{020} \sim 35 \text{ \AA}$ ) et 8 ( $t_{020} \sim 165 \text{ \AA}$ ) est accompagnée d'une diminution progressive de la distance  $d_{020}$  (de  $8,80 \text{ \AA}$  à  $8,05 \text{ \AA}$ ). Ainsi, alors que l'échantillon (1) ne présente que  $35/8,80 \sim 4$  feuillets empilés de manière cohérente, l'échantillon (8) est constitué de cristallites dont l'épaisseur est formée de  $165/8,05 \sim 21$  feuillets.

Compte tenu des incertitudes liées à l'évaluation de la taille des domaines de cohérence cristalline par la relation de Scherrer, qui est encore rendue plus délicate car une seule raie est exploitable pour la direction  $\mathbf{b}$ , il convient de confirmer ces résultats par une autre technique.

L'étude suivante, réalisée par microscopie électronique à transmission, va permettre premièrement d'observer la morphologie des différents titanates, deuxièmement de justifier le choix structural de type pseudo-lépidocrocite pour l'ensemble des titanates de sodium, et troisièmement, de confirmer la surstructure pour le composé le mieux cristallisé (8).

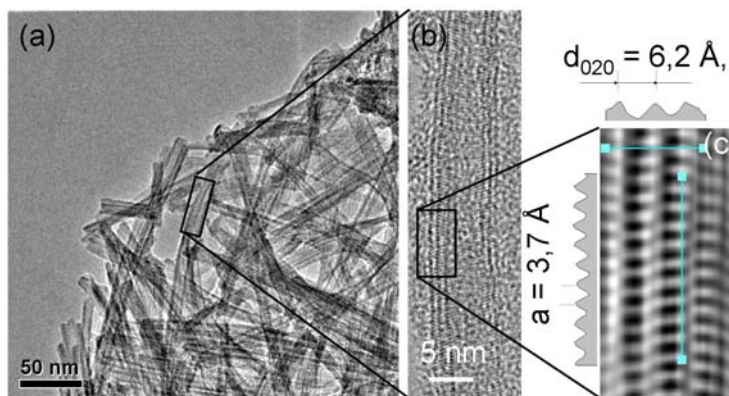
### 1.3. Cristallinité versus morphologies

#### 1.3.1. Etude de la morphologie par microscopie électronique à transmission

Les titanates (1), (4), (5) et (8) sont étudiés par microscopie électronique à transmission.

L'échantillon (1) s'apparente à des nanotubes, de  $0,4$  à  $1 \mu\text{m}$  de long, de diamètre externe  $10 \text{ nm}$  et de diamètre interne  $5 \text{ nm}$  (Figure 4(a, b)). L'épaisseur de paroi suivant  $\mathbf{b}$  est de  $\sim 2\text{-}3 \text{ nm}$  pour un nombre de feuillets égal à  $3\text{-}4$ . Ces valeurs sont proches de celles déduites de la largeur et de la position de la raie  $020$  obtenue par diffraction des rayons X (voir figure 4(c) :  $t_{020} \sim 35 \text{ \AA}$ , nombre de feuillets  $\sim 4$ ). La distance interfeuille mesurée par microscopie électronique à transmission est de  $d_{020} = 6,2 \text{ \AA}$  (Figure 4(c)), contre  $8,8 \text{ \AA}$  d'après la diffraction des rayons X. Cette différence est attribuée à deux origines. D'une part, lors de la préparation de la grille de microscopie, le titanate est dispersé dans l'eau avant qu'une goutte de cette suspension ne soit déposée sur la grille. Cette étape, comme nous le verrons au paragraphe 2.2.3 p.81, participe à l'échange ionique d'une partie des ions  $\text{Na}^+$  par des protons  $\text{H}^+$  et entraîne ainsi une diminution de l'espace inter-feuille. D'autre part, la chambre

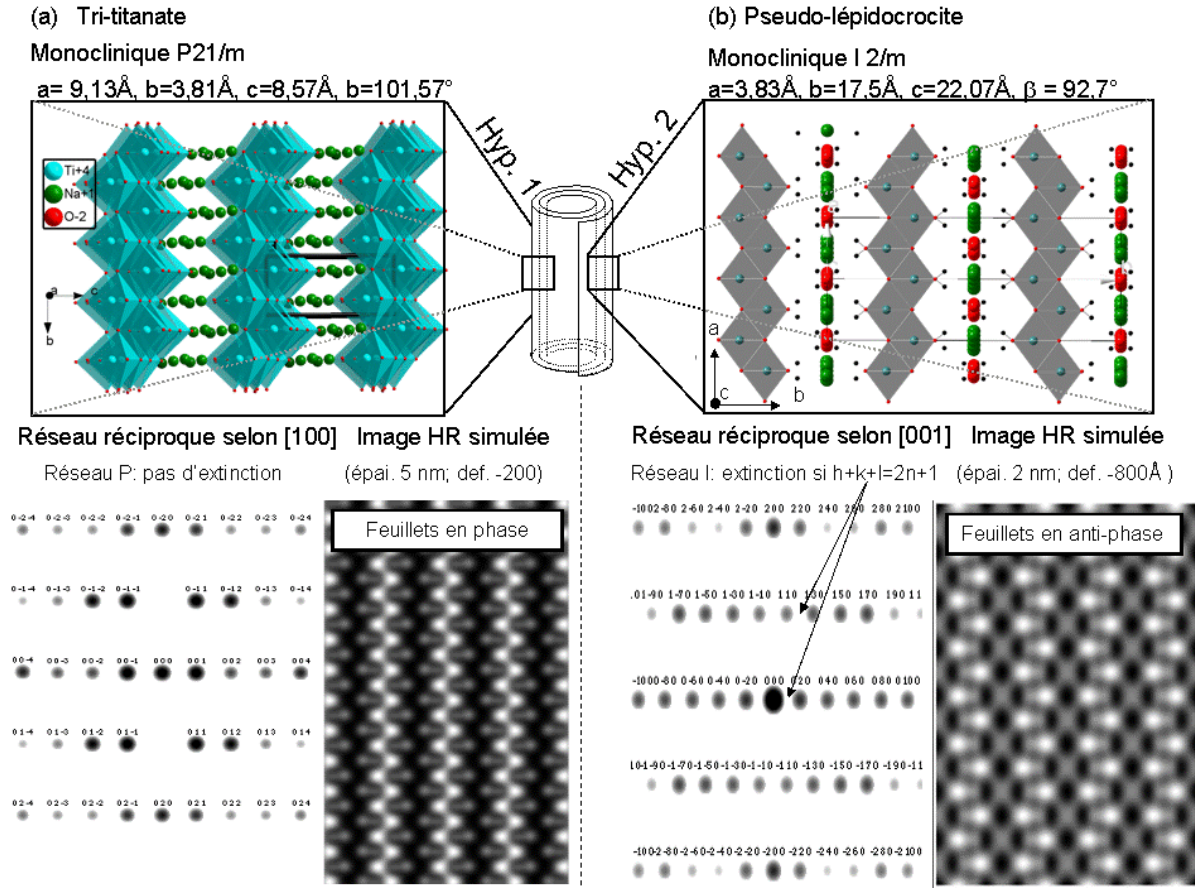
d'analyse du microscope dans laquelle est placée la grille est soumise à un vide poussé de l'ordre de  $10^{-10}$  mbar. A cette pression, une partie des espèces présentes dans l'espace interfeuillelet peut se désinsérer, réduisant d'autant l'espacement entre les feuillet.



**Figure 4 : Etudes de l'échantillon (1) par microscopie électronique à transmission, (a) image à faible grandissement, (b) image haute résolution d'un nanotube et (c) image filtrée du bord du nanotube.**

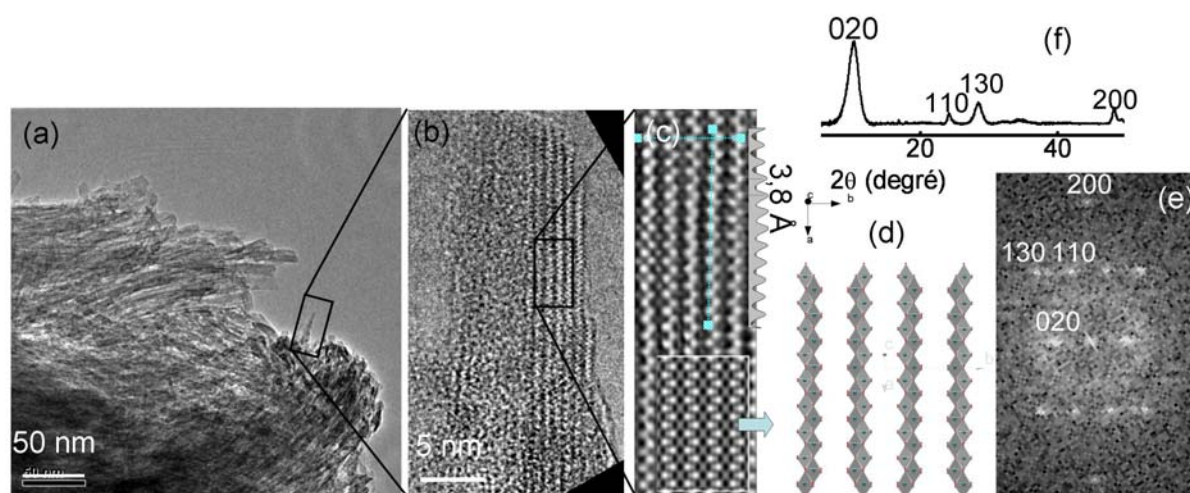
La périodicité selon la grande direction du nanotube, et accessible à partir de l'image filtrée de la figure 4(c), est de 3,7 Å. Cette valeur, proche des paramètres *a* de la pseudo-lépidocrocite et *b* du tri-titanate, est caractéristique de la distance entre deux titanes dont les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont reliés par des sommets. La figure 4(c) ne permet cependant pas de trancher sur l'agencement en phase (type tri-titanate) ou en anti-phase (type pseudo-lépidocrocite) des feuillet d'oxyde de titane. En effet, comme le montre la figure 5, l'image simulée du tri-titanate, de réseau P, d'axe de zone *a*\*, présente des feuillet en phase (Figure 5(a)), tandis que ceux de l'image simulée de la pseudo-lépidocrocite, de réseau I, d'axe de zone *c*\*, sont en anti-phase (Figure 5(b)).

En 2003, R. Ma et al.<sup>13</sup> furent les premiers à proposer la structure de type pseudo-lépidocrocite pour les nanotubes de titanate. Leur hypothèse structurale est basée essentiellement sur des données de diffraction des rayons X et plus particulièrement sur la position de la raie à bas  $2\theta$  correspondant à une distance inter-plans de  $d \sim 9,0$  Å éloignée de la distance  $d_{200} \sim 7,86$  Å du tri-titanate  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  mais proche de celle de la pseudo-lépidocrocite  $d_{020} \sim 9,36$  Å reportée par Sasaki et al.,<sup>14</sup> de formulation  $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_{x/4}\square_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $x \sim 0,7$ ,  $\square$  = lacune,  $a = 3,783$  Å,  $b = 18,735$  Å and  $c = 2,978$  Å). Il est à noter qu'ils mentionnent aussi une structure de type pseudo-lépidocrocite pour les nanofeuillet précurseurs des nanotubes en se basant cette fois sur les clichés de diffraction électronique ( $a = 3,8$  Å et  $c = 3,0$  Å).



**Figure 5 : Structures, clichés simulés et images de diffraction électronique simulées d'un bord de nanotube de structure (a) tri-titanate d'axe de zone [100]\* et (b) pseudo-lépidocrocite d'axe de zone [001]\*.**

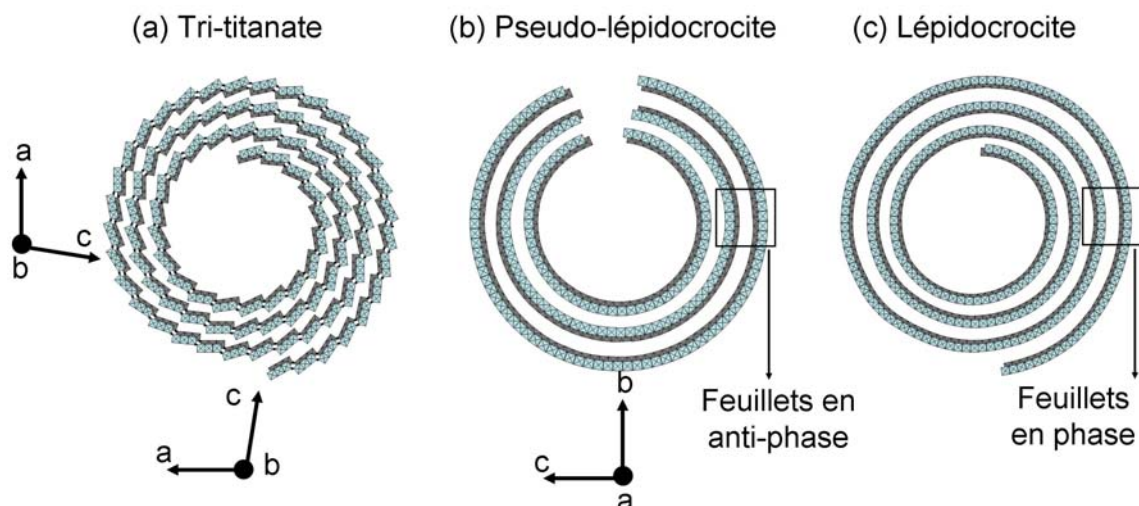
L'échantillon (4), mieux cristallisé, s'apparente à des nanotubes (ou semi-nanotubes) (Figures 6(a,b)). Rappelons que sa synthèse diffère de celle du composé (1) uniquement par une durée de réaction plus longue (10 jours au lieu de 4). L'épaisseur de paroi est d'environ 45 Å (Figure 6(b)), valeur plus importante que celle de l'échantillon (1), et proche de celle déduite de la diffraction des rayons X ( $t_{020} = 47\text{ Å}$ ). L'image filtrée rend compte de l'empilement en anti-phase des feuillets d'oxyde de titane typique de la pseudo-lépidocrocite (Figure 6(c)). La simulation, dont l'image apparaît dans la partie inférieure de l'image filtrée, confirme la structure de type pseudo-lepidocrocite ( $a = 3,7\text{ Å}$ ,  $b = 14,3\text{ Å}$ ,  $c = 22,0$ ,  $\beta = 92,7^\circ$ ), reconstituée dans le plan [001] (Figure 6(d)).



**Figure 6 : Etudes de l'échantillon (4) par microscopie électronique à transmission, (a) image à faible grossissement, (b) image haute résolution d'un nanotube, (c) images filtrée et simulée du bord du nanotube (ou semi-nanotube) et image simulée avec la structure pseudo-lépidocrocite reconstituée sur (d). (e) Transformée de Fourier du bord de nanotube, les indices sont ceux de la pseudo-lépidocrocite, (f) diagramme de diffraction X de l'échantillon (4).**

L'ensemble des taches de diffraction du bord du nanotube (Figure 6(e)), indexées avec la structure de la pseudo-lépidocrocite, est cohérent avec les quatre raies principales du diagramme de diffraction des rayons X (Figure 6(f)). L'absence de raie  $hkl$ , avec  $l \neq 0$  sur le diagramme de diffraction, confirme la faible longueur de cohérence des nanotubes de titanate suivant  $c$ , direction d'enroulement.

Ces résultats sont importants car ils démontrent, pour la première fois par microscopie électronique à transmission, que les nanotubes ne présentent pas un enroulement de feuillets de type  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  suivant l'axe  $a$  (Figure 7(a))<sup>15</sup> mais un enroulement de type pseudo-lépidocrocite suivant l'axe  $c$  (Figure 7(b)). A noter que l'enroulement en colimaçon d'un simple feuillet de type pseudo-lépidocrocite conduit à une structure de type lépidocrocite (agencement des feuillets d'oxyde de titane en phase) (Figure 7(c)) et qu'un enroulement en colimaçon à deux feuillets en anti-phase, non représenté ici, conduit à une structure pseudo-lépidocrocite. Ainsi, deux enroulements de feuillets, en oignon et en colimaçon (double feuillets), permettent d'expliquer la structure pseudo-lépidocrocite des nanotubes de titanate. D'après les études suivantes, la forme en oignon semble plus réaliste.



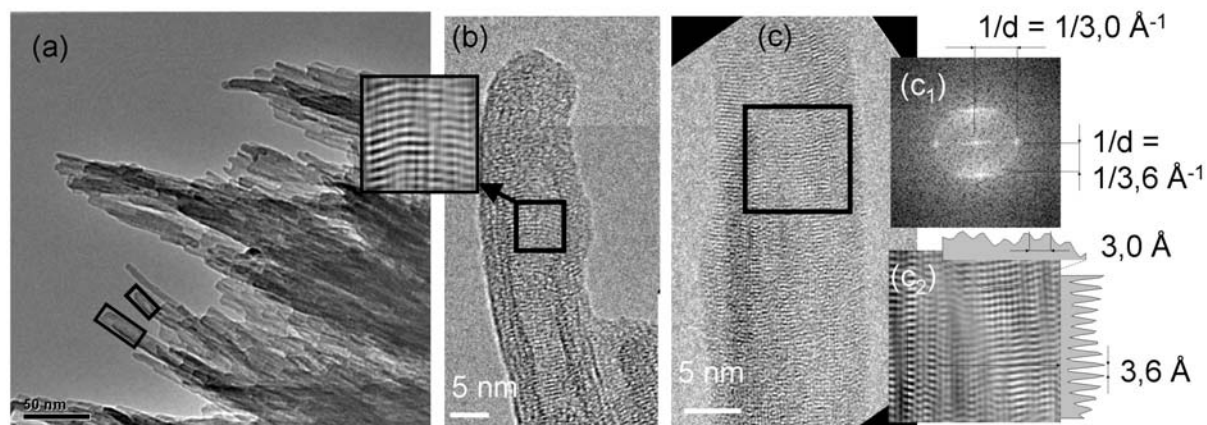
**Figure 7 : Schéma de la section d'un nanotube de titanate de sodium, adoptant la structure (a) tri-titanate, (b) lépidocrocite et (c) pseudo-lépidocrocite. Les axes sont ceux, à gauche, du tri-titanate, et à droite, de la pseudo-lépidocrocite.**

On peut supposer, notamment d'après la ressemblance entre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons (1) et (4), que le composé (1) présentant des nanotubes moins cristallisés adopte aussi une structure de type pseudo-lépidocrocite. A l'instar de l'échantillon (1), le paramètre  $b$  de l'échantillon (4) est plus petit qu'attendu, pour, là encore, les deux mêmes raisons que celles déjà précédemment évoquées, pour les nanotubes du composé (1). L'analyse des photons X émis par dispersion d'énergie (EDX) et réalisée dans la chambre du microscope à transmission confirme la faible proportion d'atomes de sodium  $\text{Na/Ti} \sim 0,11$  (liée à l'échange ionique partiel lors de la préparation de l'échantillon) comparée au rapport  $\text{Na/Ti}$  découlant de l'analyse EDX quantitative réalisée directement sur la poudre (sur section polie) où  $\text{Na/Ti} \sim 0,45$ .

Le titanate (5) qui est légèrement plus cristallisé que le titanate (4) présente des cristallites de forme allongée (Figure 8(a)), s'apparentant à des semi-nanotubes (Figures 8(b,c)). Le paramètre  $c$  qui est défini suivant l'enroulement des nanotubes n'est toujours pas accessible sur l'image (b) (voir insert de (b)). La transformée de Fourier de la zone de l'image figure 8(c) présente des taches de diffraction électronique suivant  $c^*$  témoin d'une périodicité de 0,30 nm (Figure 8(c<sub>1</sub>)) ainsi que des trainées diffuses traduisant un désordre dans les plans perpendiculaires à cette direction. Ce plan de diffraction est typique d'une pseudo-lépidocrocite sans surstructure. Cependant, même si elle existe, la surstructure suivant  $c$  n'est pas forcément observée avec une simple transformée de Fourier si le domaine de cohérence

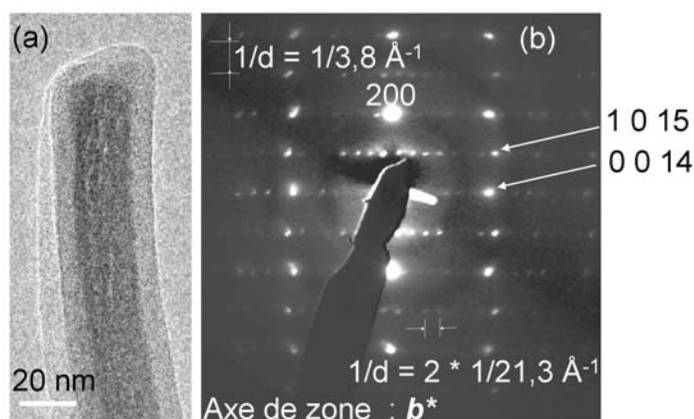


est trop petit et il est par conséquent délicat de conclure quant à son existence. L'image traitée présentée sur la figure 8(c<sub>2</sub>) permet de rendre compte des périodicités suivant *a* et *c*.



**Figure 8 : Etudes de l'échantillon (5) par microscopie électronique à transmission, (a) image à faible grandissement, (b-c) images haute résolution de semi-nanotubes, (c<sub>1</sub>-c<sub>2</sub>) transformée de Fourier et image filtrée d'une partie de l'image *c*,**

Le titanate (8) s'apparente à des nanorubans (Figure 9(a)) dont les dimensions plus élevées (largeur suivant *c* ~ 20 - 40 nm) compatibles avec le diamètre du diaphragme de sélection d'aire, autorisent la diffraction électronique sur une seule cristallite (Figure 9(b)). L'axe de zone est orienté suivant *b*\*. La surstructure d'ordre 7, caractéristique de la pseudo-lépidocrocite,<sup>4</sup> apparaît selon *c*\* et les paramètres de maille déduits de cette étude sont les suivants: *a* = 3,8 Å, *c* = 21,3 Å ~ 7 x 3,0 Å.

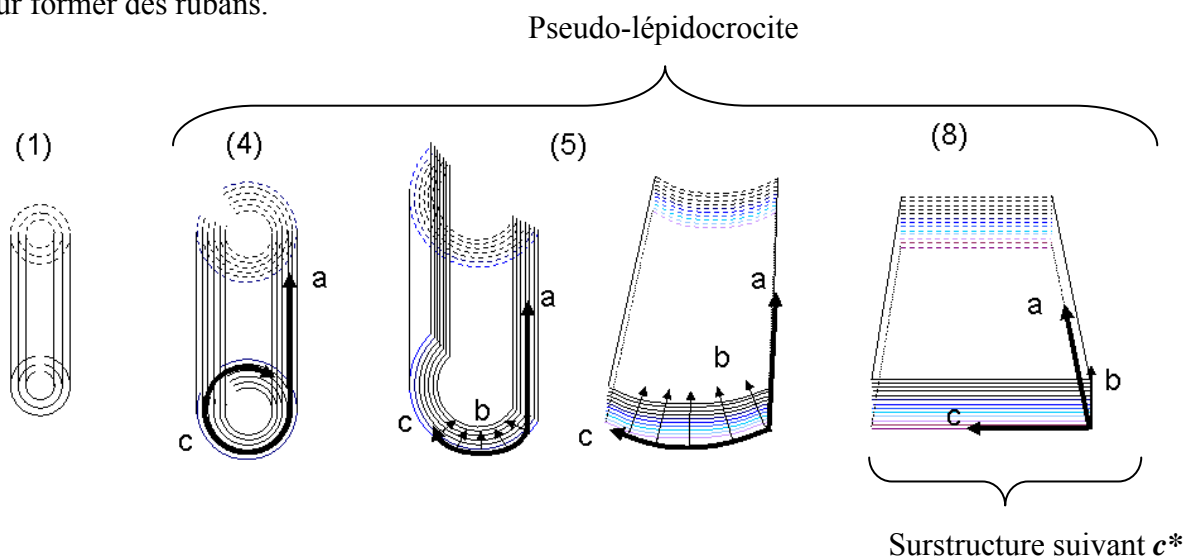


**Figure 9 : Etudes de l'échantillon (8) par microscopie électronique à transmission. (a) Images et (b) cliché de diffraction électronique d'une cristallite orientée suivant *b*\*. Les indices sont ceux de la pseudo-lépidocrocite avec surstructure d'ordre 7 suivant *c*\*.**

En résumé, l'étude par microscopie électronique à transmission présente différentes morphologies, des nanotubes aux nanorubans en passant par les semi-nanotubes. Les images

de haute résolution ainsi que la diffraction électronique ont permis d'observer pour la première fois un agencement des feuillets en anti-phase pour les nanotubes de titanate, caractéristique de la pseudo-lépidocrocite. Pour les semi-tubes, l'agencement des feuillets dont l'observation est limitée aux parois des tubes, n'est pas accessible. Le paramètre  $c$  de 3,0 Å est typique de la pseudo-lépidocrocite sans surstructure. La morphologie des nanorubans davantage cristallisés rend la diffraction électronique possible. Une structure là aussi de type pseudo-lépidocrocite est mise en évidence. La surstructure d'ordre 7 suivant  $c^*$  confirme l'indexation des diagrammes de diffraction des rayons X à travers la raie indexée (002). La figure 10 regroupe les représentations schématisques des morphologies de l'ensemble des titanates. La morphologie en oignon des nanotubes apparaît ainsi mieux adaptée à un déploiement en nanoruban que l'enroulement de double feuillets en anti-phase.

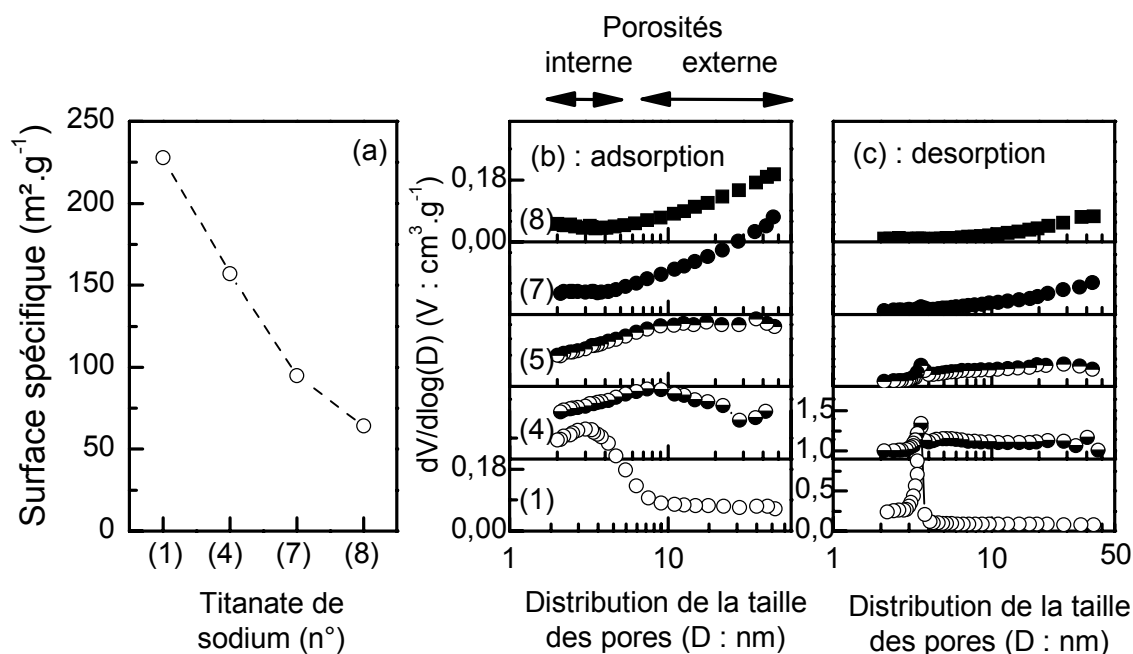
Nous avons montré par diffraction des rayons X que la croissance des titanates se fait suivant l'axe  $b$  de la pseudo-lépidocrocite. Elle est accompagnée d'une diminution de l'espace interfeuille (Figure 3(c)). Il est alors possible que, lors de la croissance des cristallites suivant  $b$  (accroissement du nombre de feuillets), les interactions entre feuillets augmentent en raison de la réduction de l'espace interfeuille, favorisant ainsi le déploiement des tubes, suivant l'axe  $c$ , pour former des rubans.



**Figure 10 : Schéma montrant les différentes morphologies des titanates : (1), (4) nanotubes, (5) semi-nanotubes et (8) nanorubans. Les axes cristallographiques se réfèrent à ceux de la pseudo-lépidocrocite. A noter de (1) à (8) l'augmentation du nombre de feuillets ainsi que la diminution de l'espace inter-feuille.**

### 1.3.2. Etude de la surface spécifique BET et de la porosité BJH

L'augmentation de la taille des cristallites des nanotubes (composé (1)) aux nanorubans (composé (8)) s'accompagne comme attendu d'une diminution de la surface spécifique de type BET (adsorption de multicouches de  $N_2$ ), de  $228(4) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (composé (1)) à  $64(1) \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (composé (8)) (Figure 11(a)). Ces valeurs sont typiques des titanates de sodium synthétisés par la méthode "Kasuga".<sup>13,16</sup> Le calcul de la taille des pores d'un composé peut être effectué à partir des isothermes d'absorption ou de désorption. La figure 11(b) présente la distribution de la taille des pores des titanates déduite de la méthode BJH en adsorption. Les nanotubes les moins cristallisés (composé (1)) présentent, entre 2 et 7 nm, une adsorption importante d'azote. Elle est attribuée à la porosité interne des nanotubes, comme mentionnée dans la littérature.<sup>12,17,27</sup>



**Figure 11 : (a) Surfaces spécifiques de type BET, (b) et (c) distribution de la taille des pores obtenue par la méthode BJH en adsorption et en désorption respectivement, pour les titanates de morphologies (1) nanotubes, (4) nanotubes plus épais, (5) semi-tubes et nanorubans courbés, (7) et (8) nanorubans. Les numéros des titanates se réfèrent à ceux du tableau I.**

On observe des nanotubes aux nanorubans (échantillons (1) à (8)), une diminution de la porosité interne, i.e. entre 2 et 7 nm, au profit d'une porosité dont la taille de pores est plus importante. Celle-ci est attribuée à une porosité entre particules, ou porosité externe. La distribution de la taille des pores déterminée lors de la désorption d'azote est exposée sur la figure 11(c). Elle est différente de celle obtenue en adsorption. En effet, il apparaît un pic fin à



3,6 nm présentant une intensité décroissante des nanotubes aux nanorubans. Il correspond à un artefact appelé *force de tension* (Tensile Strength Effect)<sup>18-21</sup> qui s'interprète ainsi. Les pores présentant des diamètres inférieurs à 3,6 nm ne présentent pas d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Ils sont complètement remplis et vidés aux mêmes pressions. À l'inverse, les pores dont les diamètres sont compris entre  $\sim 3,6$  et 10 nm, absorbent et désorbent l'azote à des pressions différentes. Lorsque la pression dans l'enceinte augmente, l'adsorption d'azote a lieu à la surface des pores du composé où le gaz se condense. La distribution de la taille des pores est alors tout à fait conforme à la réalité. Lorsque la pression diminue, la condensation retarde la désorption de l'azote qui se fait de manière brutale à  $P/P_0 \sim 0,45$  correspondant à une taille de pores de 3,6 nm. Ainsi, pour l'échantillon (1), l'intégrale de la porosité entre 2 et 10 nm en adsorption est identique à l'intégrale du pic à 3,6 nm en désorption. Le pic à 3,6 nm est un artefact dans le sens où il ne reflète pas la densité réelle de pores à 3,6 nm. Cependant, il peut être utile pour sonder la morphologie du titanate. Les nanotubes ont une intensité désorbée à 3,6 nm de  $I_{Des} \sim 1,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , les semi-nanotubes de  $I_{Des} \sim 0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , et les nanorubans de  $I_{Des} \sim 0$ .

En résumé, l'analyse BET a permis de confirmer la croissance des cristallites des nanotubes aux nanorubans observée par DRX et MET. La méthode BJH s'est révélée sensible aux différentes morphologies du fait de la porosité différente entre les nanotubes, les semi-nanotubes et les nanorubans.

Un point d'ombre subsiste néanmoins: les analyses DRX et MET ne permettent pas de trancher sur l'existence de la surstructure suivant  $c^*$ , pour les nanotubes. Afin de résoudre ce point, la spectroscopie Raman semble appropriée. En effet, l'augmentation du nombre d'atomes par maille liée à l'existence d'une surstructure devrait ajouter des modes de vibration. La distinction entre les pseudo-lépidocrocites sans et avec surstructure devrait donc être possible par cette technique.

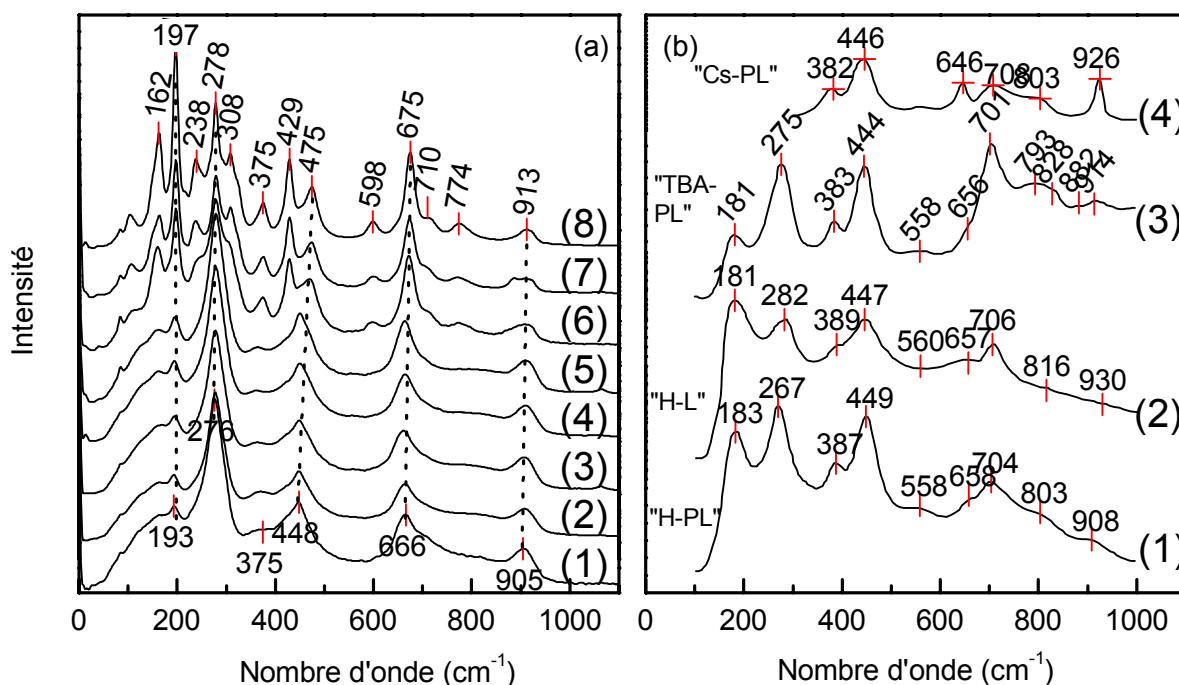
### 1.3.3. Etude des feuillets d'oxyde de titane par spectroscopie Raman

La ressemblance structurale observée par diffraction des rayons X sur les 8 titanates est également détectable par spectroscopie Raman (Figure 12(a)).

Les modes de vibrations des nanotubes (composés (1)), des nanotubes à parois plus épaisses (ou semi-nanotubes) (composé (4)) et des semi-nanotubes (composés (5)) sont identiques. Intéressons-nous en premier lieu à ces spectres. Leurs modes de vibrations sont cohérents

avec les valeurs publiées.<sup>22-27</sup> Récemment, Gao et al.<sup>28</sup> ont rapporté les spectres Raman des acides titaniques de type pseudo-lépidocrocite et lépidocrocite. Le premier s'obtient par réaction à l'état solide de  $\text{CsCO}_3$  et de  $\text{TiO}_2$  à  $800^\circ\text{C}$ ,<sup>29-30</sup> suivi d'un échange ionique, le second en chauffant le premier à  $150^\circ\text{C}$ . Ces deux structures, lépidocrocite et pseudo-lépidocrocite, qui présentent les mêmes feuillets d'oxyde de titane, ne diffèrent que par l'agencement des feuillets, en phase pour la lépidocrocite et en antiphase pour la pseudo-lépidocrocite, et leur composition chimique. Les spectres des deux structures sont quasi-identiques (Figures 12(b) (1,2)). Les modes de vibration sont localisés à :

- $183, 267, 387, 449, 558, 658$  et  $704\text{ cm}^{-1}$  pour la pseudo-lépidocrocite et à
- $181, 282, 389, 447, 560, 657$  et  $706\text{ cm}^{-1}$  pour la lépidocrocite.



**Figure 12 : (a) Spectres Raman des 8 titanates de sodium. (b) Pour comparaison, les spectres Raman de (1) l'acide titanique de type pseudo-lépidocrocite sans surstructure ("H-PL"), (2) l'acide titanique de type lépidocrocite ("H-L"), (3) et le titanate de tétrabutylammonium extraits des travaux de Gao et al.<sup>28</sup> ("TBA-PL"). En (4), le spectre du titanate de césium  $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  extrait des travaux de A. Kundo et al.<sup>31</sup> est présenté ("Cs-PL").**

Lorsque Gao et al.<sup>28</sup> remplacent les groupements  $\text{H}_3\text{O}^+$  de l'espace interfeuille par des ions tétrabutyl ammonium ( $\text{TBA}^+$ ) plus volumineux (Figure 6(b) (3)), la position des modes de vibration, ainsi que leur nombre, restent quasiment inchangés excepté quelques changements dans la région  $790\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ . De ces observations, ils en déduisent que les modes de vibrations observés entre  $100$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  correspondent uniquement aux vibrations des octaèdres  $\text{TiO}_6$ .

des feuillets, les vibrations des ions plus légers de l'espace interfeuillelet apparaissant à plus hauts nombres d'onde (énergies de vibration plus élevées,  $1000\text{ cm}^{-1} \approx 0,04\text{ eV}$ ). Les différences de morphologies, large espacement des feuillets pour le titanate de Gao et al, et nanotubes pour les titanates 1 à 4, sont vraisemblablement à l'origine des différences d'intensité des raies. A titre d'exemple, le pic à  $276\text{ cm}^{-1}$  des nanotubes (Figure 12(a) (1)) a une intensité relative plus importante que celui des nanofeuillets (Figure 12(b)(1)).

Le spectre du titanate de césium de type pseudo-lépidocrocite, extrait des travaux de A. Kundo et al,<sup>31</sup> est présenté sur la figure 12(b) (4). Il présente des modes de vibration à 383, 446, 646 et  $708\text{ cm}^{-1}$ , sensiblement identiques à ceux de la phase échangée (Figure 12(b) (1)) ce qui confirme ainsi que ces modes observés sont attribuables aux feuillets d'oxyde de titane et non aux espèces de l'espace interfeuillelet.

En résumé, par comparaison avec les spectres de microparticules extraits de la littérature, la spectroscopie Raman a confirmé la structure pseudo-lépidocrocite (plutôt que tri-titanate) des feuillets des nanotubes et des semi-nanotubes. Cette technique sonde, entre  $100$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ , les modes de vibration des feuillets d'oxyde de titane et non la manière dont sont agencés les feuillets les uns par rapport aux autres.

Intéressons-nous maintenant aux nanorubans. On observe sur les spectres des titanates (6), (7) et (8) de type nanoruban avec surstructure d'ordre 7 suivant  $c^*$  (Figure 12(a)) l'apparition de nouveaux modes de vibration localisés à 162, 238, 308,  $774\text{ cm}^{-1}$ . De plus, le mode des nanotubes à  $448\text{ cm}^{-1}$  semble scindé en deux modes, situés à 429 et  $475\text{ cm}^{-1}$ . Ces modifications vibrationnelles ont vraisemblablement pour origine l'apparition de la surstructure d'ordre 7 suivant  $c^*$  observée par DRX et MET. En effet, l'existence de la surstructure résulte d'une distorsion structurale qui induit un abaissement de la symétrie (maille monoclinique I) et ajoute des modes de vibration par rapport à la structure non déformée de symétrie orthorhombique (Immm). Comme la position de ces nouvelles raies Raman est à faible nombre d'onde ( $\nu < 1000\text{ cm}^{-1}$ ), et comme les faibles nombres d'onde sont liés aux vibrations Ti-O, nous en déduisons que les feuillets d'oxyde de titane se distordent pour former une surstructure. La seule modulation des atomes de sodium de l'espace interfeuillelet proposée par C.-W. Peng et al<sup>4</sup> pour expliquer la surstructure n'est donc plus suffisante. L'origine de cette surstructure peut résulter, à la fois, d'un désaccord de maille périodique entre les deux sous-réseaux NaOH et  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ , et d'interaction entre feuillets apparaissant lorsque la distance interfeuillelet devient suffisamment faible (seuil  $d_{020} \sim 8,5\text{ \AA}$ ).

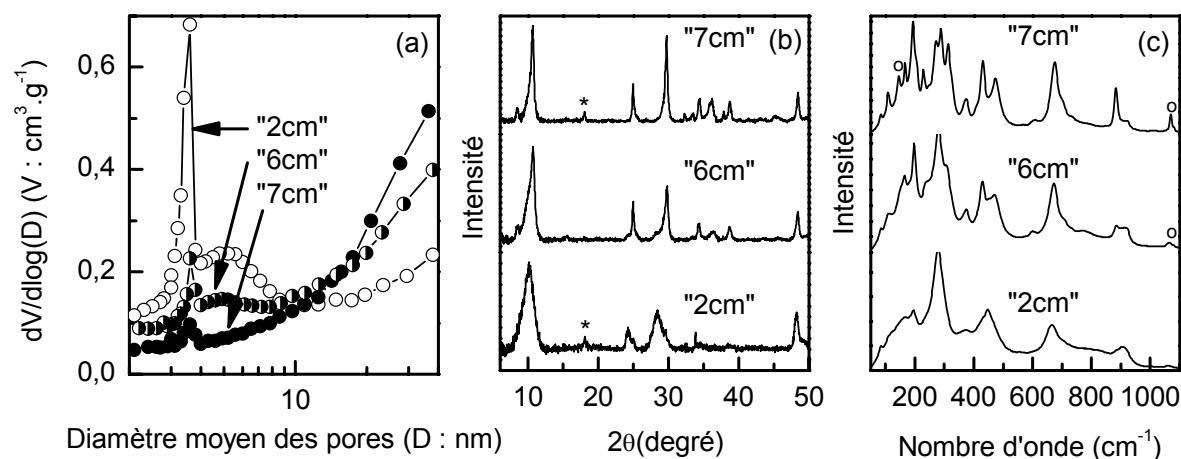
et/ou que l'épaisseur, ou le domaine de cohésion des cristallites selon **b** sont suffisants. Dans le cas du titanate de césium de taille micrométrique, aucune surstructure n'est observée. La distance interfeuille est de 9,3 Å, valeur supérieure à 8,5 Å, d'où peut-être l'absence de surstructure constatée par diffraction des rayons X.<sup>31,32</sup>

#### 1.4. Effet de l'agitation de la suspension

Afin de synthétiser des quantités plus importantes de titanate, les masses d'oxyde de titane hydraté et de solution de soude ont été multipliées par 4, soit 4 g d'oxyde de titane hydraté dans 120 mL de soude. La concentration de la soude a été fixée, pour l'ensemble des synthèses suivantes, à 12 mol.L<sup>-1</sup> et le temps de réaction à 4 jours. Trois titanates ont été préparés. Leurs synthèses ne diffèrent que par la taille du barreau: 2 cm, 6 cm et 7 cm. Les 3 titanates seront repérés par la taille du barreau utilisé: "2cm", "6cm" et "7cm", l'objectif étant d'observer l'effet de l'agitation sur la croissance des titanates et leur homogénéité.

Trois techniques de caractérisation sont utilisées: les méthodes BET/BJH, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Raman.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.3.2 p.58, la méthode BJH est une technique intéressante dans l'étude de nos composés. En particulier, l'intensité d'azote désorbé à 3,6 nm donne une indication sensible et visuelle sur l'état d'avancement de la transformation tubes/rubans. La figure 13(a) présente la porosité BJH des trois titanates.



**Figure 13 : Effet de l'agitation sur les titanates de sodium. (a) Distribution de la taille des pores obtenue en désorption, (b) diagrammes de diffraction des rayons X, la raie repérée par une étoile est attribuée au téflon (JCPDS : 54-1595) provenant de l'usure du barreau et (c) spectres Raman. Les cercles traduisent la présence de  $Na_2CO_3$  résiduel. Les indications "2cm", "6cm" et "7cm" correspondent à la taille du barreau utilisé lors du reflux.**

L'intensité du pic à 3,6 nm diminue lorsque la taille du barreau d'agitation augmente. Ainsi, l'échantillon "2cm" a une signature similaire à celle des nanotubes, les échantillons "6cm" et "7cm" à celle des nanorubans. Les surfaces spécifiques de type BET des titanates "2cm", "6cm" et "7cm" sont respectivement de 166, 129 et 92 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des trois titanates sont présentés sur la figure 13(b). Ils confirment que la taille des cristallites de titanate est plus importante pour les suspensions ayant été soumises à une agitation plus soutenue. La même évolution est observée sur les spectres Raman des 3 composés (Figure 13(c)). En effet, le spectre du titanate obtenu avec un barreau de 2 cm est typique d'un composé sous forme de nanotubes. De nouveaux modes de vibration apparaissent sur le spectre du titanate "6cm", caractéristiques de la surstructure des nanorubans. Sur le spectre du titanate "7cm", les raies sont plus fines, traduisant une taille de cristallite plus importante.

En résumé, la formation de nanotubes de titanate est facilitée lorsque la suspension n'est pas soumise à agitation, tandis que les nanorubans apparaissent plus rapidement lorsque l'agitation est vigoureuse. Ce paramètre d'agitation, difficile à contrôler de manière précise (la vitesse de rotation du barreau doit influencer aussi sur la croissance) comparée aux autres facteurs comme la durée du reflux ou la température, peut introduire un biais notable concernant la reproductibilité des expériences si on n'y prête pas attention.

Après s'être attardé sur la structure et la morphologie des titanates de sodium et plus précisément, après avoir montré que les nanotubes et les nanorubans, classiquement synthétisés par autoclave, peuvent être obtenus aussi à reflux, intéressons-nous à la stabilité des nanorubans en solution basique. Nous avons choisi d'axer nos recherches sur cette morphologie car, comme nous le verrons au chapitre suivant, c'est elle qui, après échange ionique et recuit, se transforme en TiO<sub>2</sub>(B). Nous verrons que cette étude est loin d'être anodine puisque ces nanorubans de titanate peuvent, pendant le reflux ou après le reflux, se transformer partiellement ou totalement, sous forme de nanosphères amorphes.

## 2. Les nanosphères

### 2.1. Apparition pendant le reflux

#### 2.1.1. Transformation des rubans en "sphères" amorphes

##### 2.1.1.1. Description des synthèses des nanorubans de titanate de sodium

Quatre titanates conduisant à des nanorubans ont été synthétisés. Selon la procédure classique, ils sont obtenus en dispersant 1 g d'oxyde de titane hydraté dans 30 mL de soude. Le barreau d'agitation est de 2 cm. La suspension subit un reflux sous air. Le temps de réaction et la concentration de la solution de soude pour chacune des synthèses sont rassemblés dans le tableau 2. Les quatre échantillons sont nommés "*a*", "*b*", "*c*" et "*d*". Le composé "*a*" correspond à l'échantillon (8) (nanorubans bien cristallisés) de la première partie de ce chapitre. Les trois autres composés résultent de nouvelles synthèses.

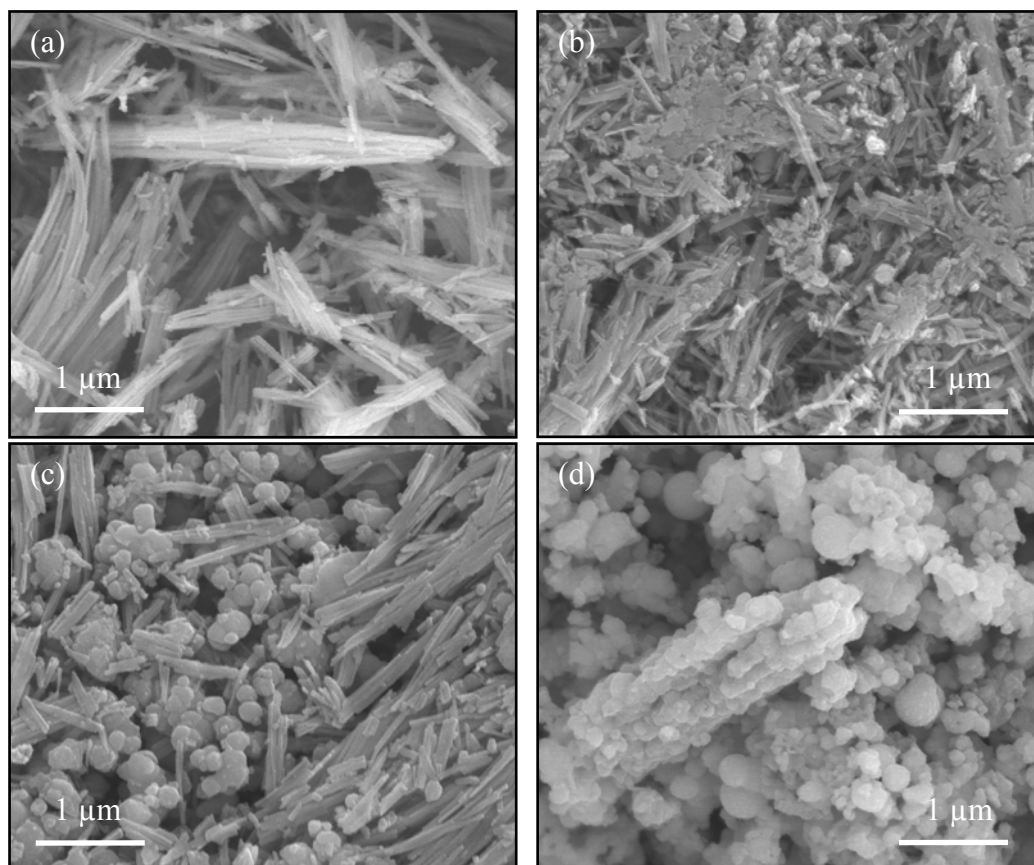
**Tableau 2 : Paramètres adoptés pour la synthèse de 4 titanates baptisés "*a*", "*b*", "*c*" et "*d*".**

|   | "a" | "b" | "c" | "d" |
|---|-----|-----|-----|-----|
| <b>Durée de réaction (jours)</b>                                  | 3   | 10  | 3   | 4   |
| <b>Concentration de la solution de soude (mol.L<sup>-1</sup>)</b> | 12  | 10  | 11  | 12  |

A la suite du reflux, ils subissent un lavage à l'eau, tel que le pH du surnageant soit inférieur à 12.

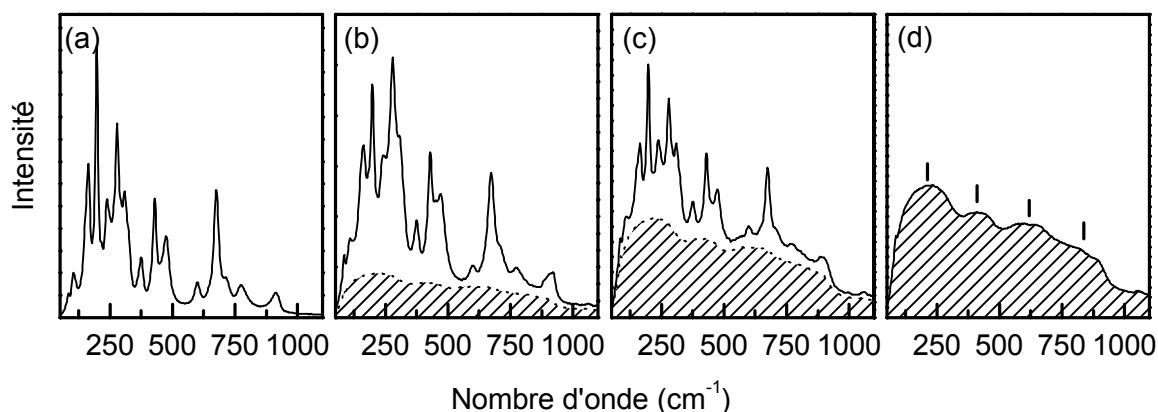
##### 2.1.1.2. Transformation inexistante, partielle ou totale des nanorubans

La figure 14 expose les morphologies des quatre échantillons. Le composé "*a*" n'est constitué que de nanorubans. Une nouvelle morphologie, s'apparentant à des nanosphères, apparaissent sur "*b*" et "*c*" mélangées aux nanorubans. Les diamètres de ces sphères sont de l'ordre de 40-100 nm sur "*b*" et de 90-250 nm sur "*c*". L'échantillon "*d*" ne contient que des nanosphères dont le diamètre variable peut atteindre 500 nm.



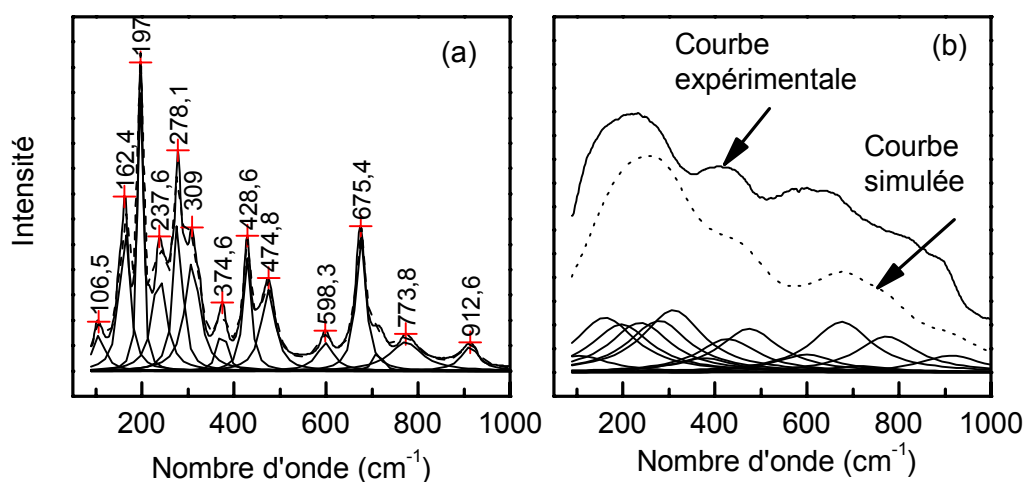
**Figure 14 : Images MEB des échantillons "a", "b", "c" et "d".**

La figure 15 regroupe les spectres Raman des quatre composés. Les modes de vibration de "a" sont typiques des titanates de sodium sous forme de nanorubans. Les échantillons "b" et "c" présentent les mêmes modes de vibrations que le composé "a". Ils sont donc composés de nanorubans comme le laissait présager les images MEB. A ces modes de vibration se superpose un fond continu dont l'intensité croît entre "b" et "c". La forme de ce fond est celle du spectre "d". Ce dernier échantillon, exempt de nanorubans, présente par conséquent la signature des nanosphères. Ces particules sont amorphes par diffraction des rayons X. Il est ainsi possible de détecter, simplement en analysant le fond continu par spectroscopie Raman, la présence de nanosphères amorphes mélangée aux nanorubans.



**Figure 15 : Spectres Raman de "a", "b", "c", et "d". La partie hachurée de "b" et "c" permet de rendre compte de la contribution des nanosphères dont le spectre est présenté sur "d". Les modes de vibration "fins" sont typiques des titanates de sodium sous forme de nanorubans. Les traits verticaux de "d" permettent de repérer les centres des bosses des nanosphères.**

Le spectre "a" peut se décomposer en 14 modes de vibration (Figure 16(a)). Leur largeur de raie  $\omega$ , assimilées à une Lorentzienne, est de l'ordre de  $30 \text{ cm}^{-1}$ . Le spectre simulé, présenté en pointillé sur la figure 16(b) et obtenu simplement en élargissant les raies jusqu'à  $\omega = 160 \text{ cm}^{-1}$  des 14 modes de vibration du spectre des nanorubans, est proche du spectre des nanosphères (Courbe en trait plein de la figure 16(b)).



**Figure 16 : Spectres Raman (a) des nanorubans de titanate de sodium, (b) des nanosphères (trait plein) et des nanorubans après avoir sommé les 14 modes de vibration caractérisant les nanorubans en conservant leurs positions, leurs aires, mais en imposant  $\omega = 160 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les modes (trait en pointillé).**



Comme les largeurs des raies Raman sont liées à la taille des cristallites<sup>33,34</sup> selon le principe d'Heisenberg,<sup>i</sup> on peut alors émettre l'hypothèse que ces nanosphères, gardant la symétrie à courte distance des nanorubans, proviennent par conséquent de la transformation des nanorubans en nanosphères par perte de l'ordre directionnel à longue distance. Par simplification, nous utiliserons le terme "amorphe" pour parler de cet ordre n'existant qu'à courte distance.

On remarque, pour conclure, que l'absence de raie vers 1040-1100 cm<sup>-1</sup> sur les spectres Raman traduit l'absence, pour les quatre composés, de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de NaHCO<sub>3</sub> cristallisés.<sup>35</sup>

En résumé, les synthèses sous reflux conduisent à la formation des nanorubans lorsque les durées de traitement sont suffisamment longues. A ces particules viennent s'ajouter, dans certains cas, des nanosphères amorphes. Leur diamètre est variable. Celui-ci augmente lorsque la quantité de sphères croît. Leur formation résulte vraisemblablement de l'amorphisation, des nanorubans pendant le reflux. Cette hypothèse sera confirmée au paragraphe 2.2 p.75. Intéressons-nous maintenant à la formulation de ces 4 composés.

#### 2.1.1.3. Formulation des composés

Les ATG-MS des quatre échantillons sont rassemblés sur la figure 17. La perte de masse augmente progressivement du composé "**a**" au composé "**d**", passant de 9,4 à 12,9 %. Deux espèces sont désorbées : H<sub>2</sub>O (M = 18 g.mol<sup>-1</sup>) et CO<sub>2</sub> (M = 44 g.mol<sup>-1</sup>). La désorption d'eau a lieu entre 25 et 500°C. La désorption de CO<sub>2</sub> caractérise les échantillons "**b**", "**c**" et "**d**". Elle s'effectue à trois températures distinctes : ~ 140 °C, ~ 570 °C et ~ 650°C.

---

<sup>i</sup>  $\Delta X \cdot \Delta P \geq \hbar/4$  où  $\Delta X$  est la taille de la particule,  $\Delta P$  est la distribution du moment du phonon, et  $\hbar$  est la constante réduite de Planck. Si  $\Delta X$  diminue,  $\Delta P$  augmente. Par conséquent, d'après la loi de la conservation du moment, le mode de vibration Raman s'élargit.

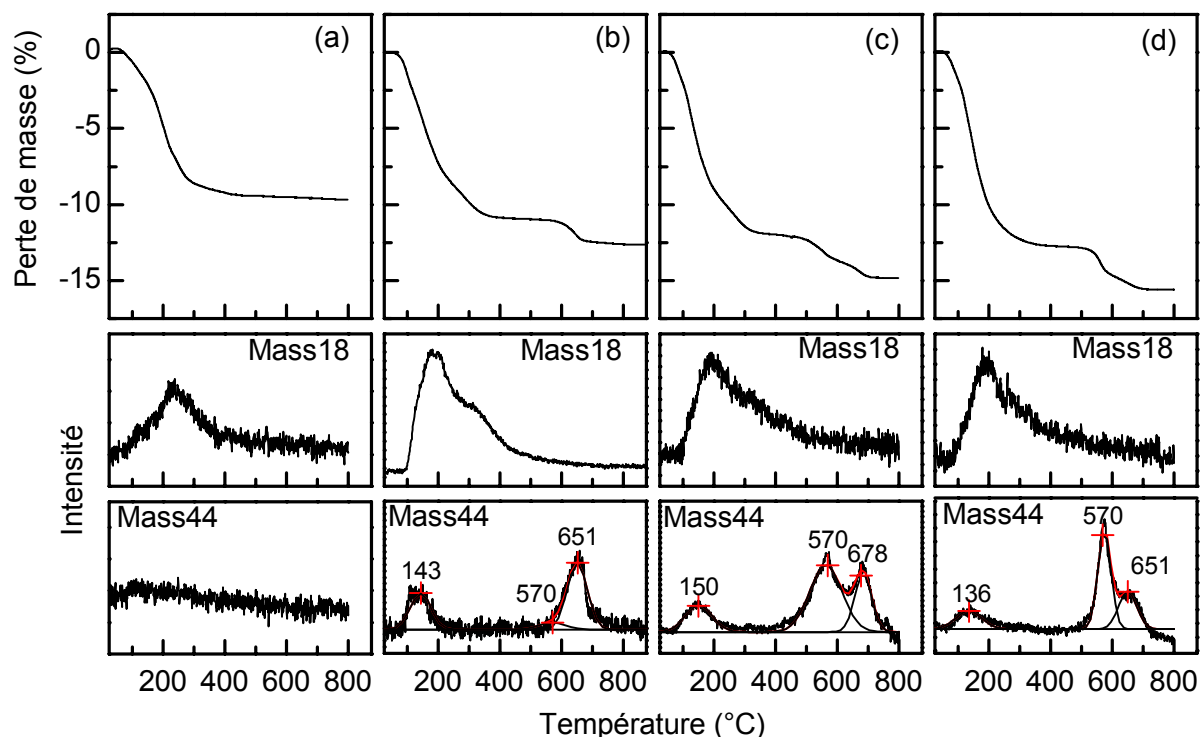


Figure 17 : ATG-MS des quatre échantillons "a", "b", "c" et "d".

L'analyse EDX a été réalisée afin de déterminer le rapport Na / Ti des quatre échantillons préparés sous forme de pastilles. La figure 18 présente les quatre spectres focalisés sur les raies  $\text{Na}_{K\alpha}$ ,  $\text{Ti}_{K\alpha1}$  et  $\text{Ti}_{K\beta1}$ . Les ratios Na / Ti mesurés apparaissent à droite de la figure. Ils sont proches les uns des autres et compris entre 0,45 et 0,51.

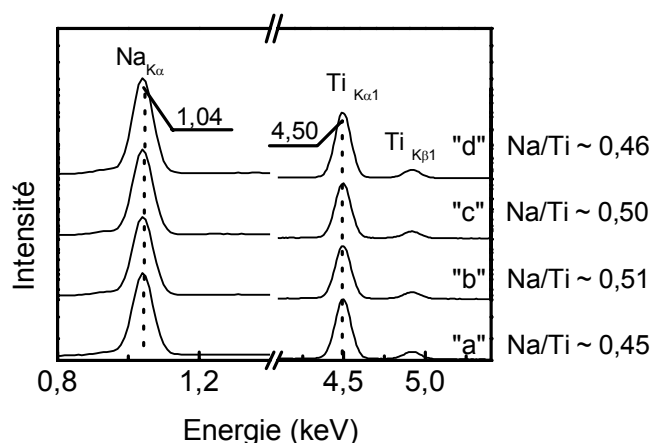


Figure 18 : Analyse EDX des quatre échantillons "a", "b", "c" et "d".

Des mesures ATG-MS et EDX peuvent être déduites les formulations des quatre échantillons. Elles sont rassemblées dans le tableau 3 sous la forme  $\text{TiO}_2(\text{NaOH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{CO}_2)_z$ .

**Tableau 3 : Formulations des quatre échantillons sous la forme  $\text{TiO}_2(\text{NaOH})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{CO}_2)_z$  déduites des analyses TG/SM et EDX.**

|     | TiO <sub>2</sub> | x (NaOH) | y (H <sub>2</sub> O) <sup>(a)</sup> | z (CO <sub>2</sub> ) <sup>(a)</sup> |
|-----|------------------|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| "a" | 1                | 0,45     | 0,32                                | 0                                   |
| "b" | 1                | 0,51     | 0,36                                | 0,061                               |
| "c" | 1                | 0,50     | 0,48                                | 0,078                               |
| "d" | 1                | 0,46     | 0,34                                | 0,083                               |

(a) La sensibilité de l'ATG (20 µg) et la masse de produit analysé (30 mg) sont tels que le deuxième chiffre après la virgule de y est significatif, et le troisième pour z.

Alors que les quantités  $x = [NaOH]/[Ti]$  et  $y = [H_2O]/[Ti]$  sont sensiblement identiques pour les différents composés, la proportion  $z = [CO_2]/[Ti]$  augmente entre "a" et "d".

L'information extraite des images MEB croisée aux formulations déduites des analyses ATG-MS et EDX, montre que ce sont les nanosphères qui fixent les carbonates. Cette hypothèse est confortée par le fait que seuls les nanorubans (composé "a") sont exempts de carbonate. Intéressons-nous maintenant à la nature de ces carbonates.

### 2.1.2. Nature des carbonates

Deux techniques d'analyses sont utilisées pour sonder la nature des groupements carbonatés: la spectroscopie infra-rouge (ATR-IR) et la spectroscopie par photoémission d'électrons (XPS).

#### 2.1.2.1. Etude par spectroscopie infra-rouge

Les spectres infra-rouges des quatre échantillons "a", "b", "c" et "d" peuvent être décomposés en 3 zones (Figure 19). Les bandes entre 400 et 1000 cm<sup>-1</sup> correspondent aux vibrations Ti-O, entre 1200 et 1800 cm<sup>-1</sup>, aux vibrations C-O ainsi qu'à la vibration de déformation angulaire  $\delta_{OH}$  qui est généralement répertoriée vers 1600-1650 cm<sup>-1</sup> et entre 2700 et 3700 cm<sup>-1</sup>, aux vibrations d'élongation  $\nu_{OH}$  des hydroxydes et des molécules d'eau.

Les modes de vibration Ti-O situés à 675, 705, 855 et 910 cm<sup>-1</sup> ont des intensités décroissantes de "a" à "d" en raison de la diminution de la proportion des nanorubans de titanate. A l'inverse, les modes C-O voient leurs intensités augmenter de "a" à "d". L'amorphisation favorise ainsi la présence de carbonate. Des spectres similaires sont reportés dans la littérature sans attribution particulière des raies.<sup>36</sup>

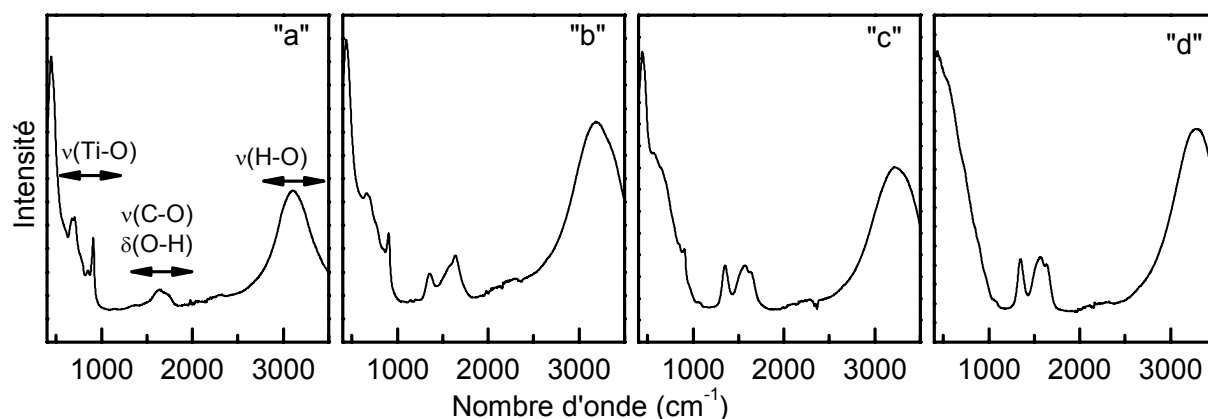


Figure 19 : Spectres infra-rouges de "a", "b", "c" et "d".

La décomposition de la zone  $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  a été opérée sur l'échantillon "d", en simulant chaque bande par une fonction gaussienne (Figure 20(a)). Le pic à  $1641\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la déformation angulaire  $\delta_{\text{OH}}$  liée à l'hydratation des échantillons.<sup>37-39</sup>

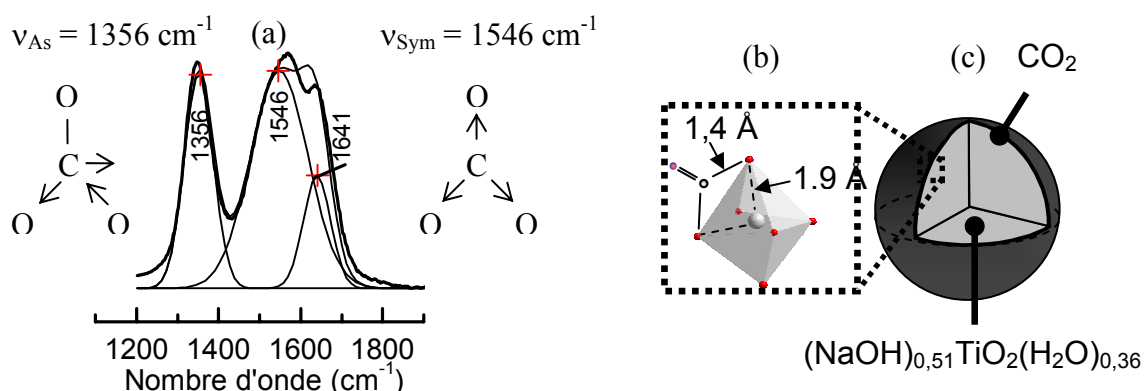


Figure 20 : (a) Spectre infra-rouge de la zone "carbonate" des nanosphères (Echantillon "d"). Les affinements ont été réalisés avec des fonctions gaussiennes dans la région  $1200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$ .  $\nu_{\text{As}}$  et  $\nu_{\text{Sym}}$  correspondent aux vibrations antisymétrique et symétrique des carbonates bidentates chelatants. (b) Carbonate bidentate chelatant coordonné à un atome de Ti. (c) Représentation schématique d'une nanosphère de titanate où les carbonates sont en surface.

Hair<sup>40</sup> a reporté que les bandes de vibration des carbonates à  $1570$  et  $1330\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées à des carbonates bidentates chelatants chimisorbés sur un métal  $M$ . Ainsi, les modes de vibration observés à  $1356$  et  $1546\text{ cm}^{-1}$  peuvent être associés aux carbonates de type bidentate chelatant, la bande à  $1356\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration d'élongation asymétrique COO, celle à  $1546\text{ cm}^{-1}$  à la vibration d'élongation symétrique COO des

carbonates adsorbés. L'extinction des autres raies est possiblement liée à l'orientation préférentielle de ces carbonates. Cependant, comme la fréquence de vibration des modes des carbonates est fonction de la nature des atomes et de leur site et que le choix du nombre de pics pris en compte a été fait de manière relativement arbitraire, il convient de rester très prudent quant au mode de coordination des carbonates.

D'autre part, Fujita et al.<sup>41</sup> ont proposé un modèle structural d'un carbonate bidentate chelatant fixé à un atome de Co(III). La liaison C-O est d'environ 1,3-1,4 Å. En supposant que les carbonates présents sur les nanosphères de titanate sont coordonnés aux titanes (Figure 20(b)), les octaèdres de titane, afin de respecter la géométrie des carbonates, se trouvent déformés de sorte que l'angle O-Ti-O diminue (O : oxygène du carbonate). Il est probable que la surface amorphe des nanosphères favorise la déformation des octaèdres de titane par les carbonates. Cette hypothèse permet d'expliquer que les carbonates sont localisés sur les nanosphères et non sur les nanorubans. Afin de vérifier que les carbonates sont essentiellement situés sur la surface des nanosphères, comme présenté sur la figure 20(c), la spectroscopie de photoémission d'électrons a été utilisée.

#### 2.1.2.2. Etude par XPS

Deux appareils ont été utilisés, l'un à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel à Nantes, l'autre à l'Institut des Nanotechnologies de Lyon pour les expériences en température.

Les mesures XPS à Nantes ont été acquises sur un spectromètre Axis Ultra commercialisé par Kratos. L'ensemble des mesures a été réalisé avec la source  $Al_{K\alpha}$  monochromatisée (1486,6 eV) à une puissance de 150 W. La séparation en énergie des électrons s'effectue au moyen d'un analyseur hémisphérique (rayon : 165 mm) à système optique pré-retardateur. L'analyseur a été utilisé en mode détection à une énergie de passage  $E_a$  constante (mode Pass Energy). Avec  $E_a = 20$  eV et 40 eV, les spectres de zone présentent une résolution en énergie de  $\Delta E = 0,5$  eV et 0,7 eV respectivement. L'incertitude sur la position des pics est de 0,1 eV pour les spectres de zone. Afin de compenser les effets de charge à la surface de l'échantillon, un canon à électrons de basse énergie (2,59 eV) ou neutraliseur est utilisé. L'utilisation d'électrons de basse énergie n'implique pas ou peu de modifications chimiques à la surface de l'échantillon. La surface de la zone analysée est de  $700 \mu m * 300 \mu m$ . La pression dans la chambre d'analyse est comprise entre  $10^{-8}$  et  $10^{-9}$  torr.

Les mesures XPS réalisées à Lyon ont été acquises sur un spectromètre Vacuum Science Workshop équipé d'une source monochromatique  $\text{Al}_{K\alpha}$  également. L'analyseur a été utilisé en mode détection à une énergie de passage  $E_a$  constante (mode Pass Energy) de  $E_a = 10$  eV. La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de  $10^{-10}$  torr (*Ultra-high vacuum* UHV).

Les spectres XPS en température ont été obtenus sur le composé "**b**" pour examiner *in-situ* la désorption des espèces dans un réacteur ECR, connecté à la chambre d'analyse XPS, à l'INL. Deux recuits sous  $\text{O}_2$  (pression de 10 à 100 mTorr dans l'enceinte) ont été effectués à 260°C et 550°C pendant 2h chacun, avec une analyse XPS sans remise à l'air après chaque traitement thermique.

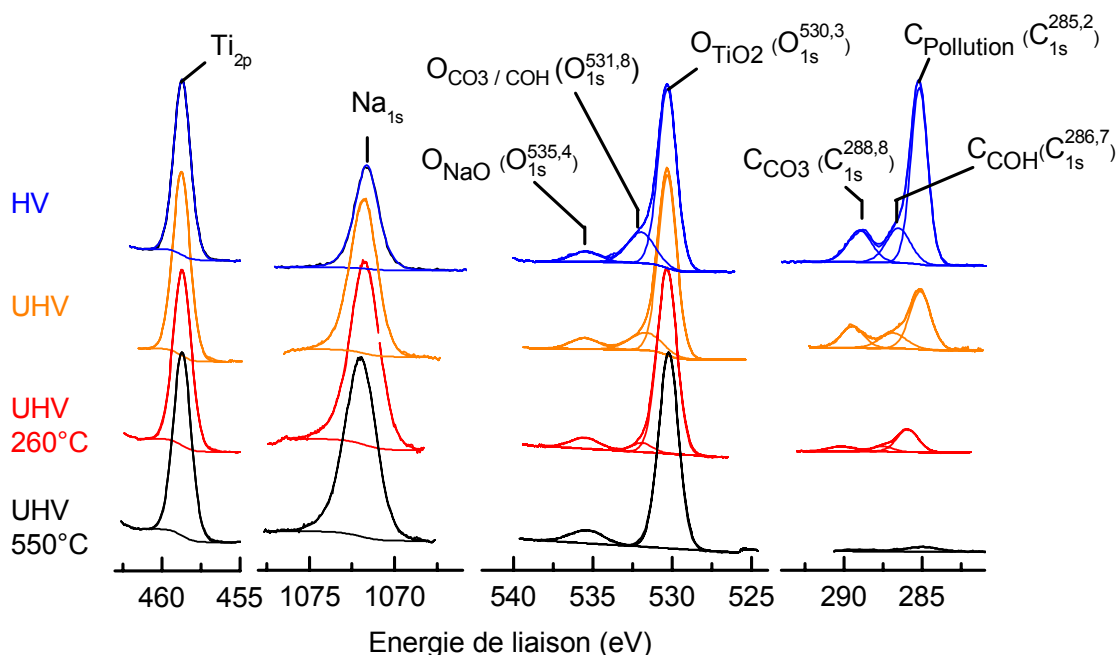
Les spectres de zone des éléments  $\text{Ti}_{2p}$ ,  $\text{Na}_{1s}$ ,  $\text{O}_{1s}$ , et  $\text{C}_{1s}$  sont présentés sur la figure 21. Les spectres ont été recalés en énergie en fixant la raie  $2p_{3/2}$  du  $\text{Ti}^{4+}$  à 458,7 eV, comme dans  $\text{TiO}_2$ . Les spectres ont été décomposés à l'aide du logiciel "CasaXPS" en utilisant des affinements de type pseudo-voigt (30% de Gaussienne et 70% de Lorentzienne) après avoir soustrait le fond continu avec des fonctions de type Shirley.

Le rapport Na / Ti est  $\sim 1,0$  sous HV. Cette valeur est supérieure à celle obtenue par analyse EDX où Na / Ti  $\sim 0,51$ , et tend à montrer qu'une proportion plus importante d'atomes de sodium se trouve en surface. Enfin, la proportion Na / Ti augmente à 1,18, 1,22 et 1,93 sous UHV à 25°C, à 260°C et à 550°C respectivement, traduisant une diffusion des atomes de sodium en surface.

A température ambiante et à 260°C, le signal de photoémission d'électrons  $\text{O}_{1s}$  est scindé en trois pics, situés à 530,3 eV, à 531,8 eV et à 535,4 eV. La première raie de l'oxygène à 530,3 eV est caractéristique de l'émission d'un oxygène du dioxyde de titane.<sup>42,43</sup> Le rapport  $\text{O}_{\text{Ti}} / \text{Ti}$  est constant pour les quatre mesures (environ 2,2). Cette valeur est proche de 2, ce qui confirme la formulation de type  $\text{TiO}_2$  des feuillets d'oxyde de titane. La deuxième raie à 531,9 eV a une énergie plus élevée de 1,5 eV. Son état d'oxydation est donc plus élevé. Elle est attribuée aux carbonates ainsi qu'au groupement C-OH. Son intensité diminue avec la température. La troisième raie à 535,4 eV, constante pour les quatre mesures, est probablement liée au réseau NaO. Son état d'oxydation est étonnamment élevé.

A température ambiante et à 260°C, le signal de photoémission  $\text{C}_{1s}$  est clairement divisé en trois pics, à 285,2 eV, à 286,7 eV et à 288,8 eV. Le premier pic correspond au carbone de pollution (C-C ou C-H). Il est indépendant de l'échantillon et n'entre donc pas dans la formulation de celui-ci. Le second pic apparaît à 286,7 eV. Il correspond à une liaison C-OH<sup>44,45</sup> caractérisant vraisemblablement les hydrogénocarbonates. Le troisième, à 288,8 eV est

attribué aux carbonates. Les deux carbones à 286,7 eV et à 288,8 eV seront indifféremment attribués aux carbonates par la suite. Le recuit sous plasma d'oxygène entraîne une forte diminution des différentes contributions des carbones.



**Figure 21 : Spectres XPS des éléments  $Na_{1s}$ ,  $Ti_{2p}$ ,  $O_{1s}$  et  $C_{1s}$  de l'échantillon "b", sous HV, sous UHV, sous UHV à  $T=260^{\circ}C$  et sous UHV à  $T=550^{\circ}C$ .**

Les formulations des titanates sont résumées ci-dessous:

$$Na_{0.90}^{1s} Ti_{2p}^{2p} O_{2.19}^{530.3} O_{0.55}^{531.8} O_{0.18}^{535.4} C_{0.20}^{286.7} C_{0.18}^{288.8} \text{ (HV)}$$

$$Na_{1.18}^{1s} Ti_{2p}^{2p} O_{2.18}^{530.3} O_{0.28}^{531.8} O_{0.21}^{535.5} C_{0.10}^{286.7} C_{0.11}^{288.8} \text{ (UHV)}$$

$$Na_{1.22}^{1s} Ti_{2p}^{2p} O_{2.24}^{530.3} O_{0.12}^{531.8} O_{0.20}^{535.5} C_{0.036}^{286.7} C_{0.045}^{288.8} \text{ (UHV à } 260^{\circ}C)$$

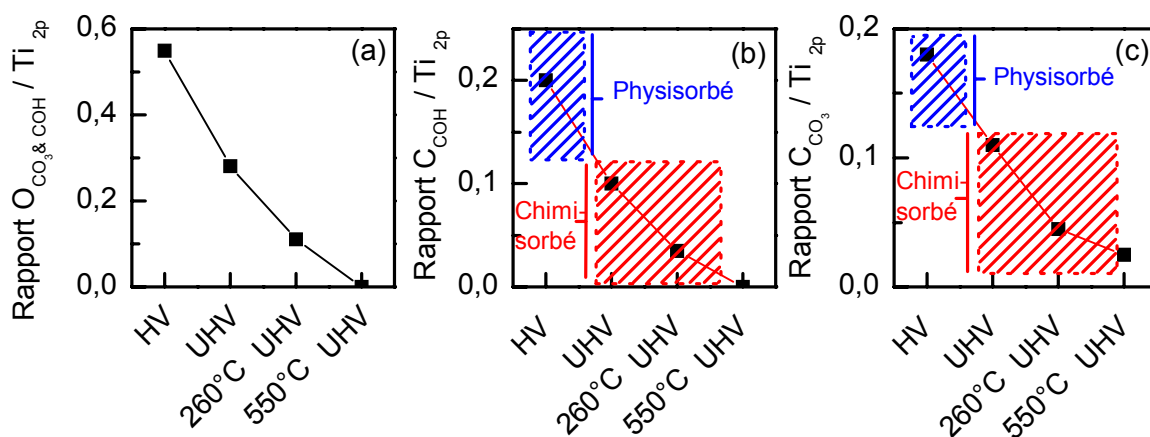
$$Na_{1.93}^{1s} Ti_{2p}^{2p} O_{2.37}^{530.3} O_0^{531.8} O_{0.27}^{535.4} C_0^{286.7} C_{0.025}^{288.8} \text{ (UHV } 550^{\circ}C)$$

Les indices renvoient à la quantité de l'élément par rapport au  $Ti_{2p}$ , les exposants des atomes O et C précisent la position moyenne de l'énergie de liaison (eV).

La proportion de carbone sous HV est de  $x = [C]/[Ti] = 0,38$ . Cette valeur est largement supérieure à celle déduite de l'ATG-MS où  $x = [CO_2]/[Ti] = 0,061$ . Ceci confirme que les carbonates sont principalement localisés à la surface des nanosphères. De plus, après mesure de la surface spécifique  $S_{BET} = 107 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et en supposant que tous les carbonates sont

localisés à la surface des particules, la densité surfacique des carbonates est de  $3.10^{14}$   $\text{CO}_2/\text{cm}^2$ .<sup>ii</sup> Cependant, cet échantillon est composé de nanosphères et de nanorubans. Comme nous le verrons au chapitre IV, § 3.2.2, le ratio nanosphère / nanorubans est environ de 25%. Ainsi, puisque seules les nanosphères portent les carbonates, la densité surfacique de ces particules devient égale à  $1,2.10^{15}$   $\text{CO}_2/\text{cm}^2$ . Cette valeur est élevée. A titre de comparaison, la surface d'un feuillet d'oxyde de titane de type pseudo-lépidocrocite compte  $5.10^{14}$   $\text{O}_{\text{apicaux}}/\text{cm}^2$ . L'absorption de carbonates à la surface des nanosphères se fait vraisemblablement sur plusieurs couches.

La figure 22 résume l'évolution des rapports (a)  $\text{O}_{\text{CO}_3\&\text{COH}} / \text{Ti}$ , (b)  $\text{C}_{\text{COH}} / \text{Ti}$  et (c)  $\text{C}_{\text{CO}_3} / \text{Ti}$  pour les quatre mesures sous HV, UHV, UHV 260°C et UHV 550°C. L'intensité des trois signaux diminuent lorsque la température augmente, de sorte que  $\text{O}_{\text{CO}_3\&\text{COH}}/\text{Ti} \sim \text{C}_{\text{COH}}/\text{Ti} + \text{C}_{\text{CO}_3}/\text{Ti}$ . Puisque, par ATG-MS, les carbonates physisorbés se désorbent à basses températures, vers 140°C, on peut estimer qu'ils se désorbent sous UHV. Ainsi, d'après les figures 22(b,c), la proportion de carbonates physisorbés est similaire à la quantité de carbonates chimisorbés, résultats en accord avec ceux de l'ATG-MS, pour lesquels la quantité de  $\text{CO}_2$  désorbée à 140°C est proche de celle à plus haute température (570-650°C).



**Figure 22 : Evolution, obtenue par XPS, des rapports de (a)  $\text{O}_{\text{CO}_3/\text{COH}}$ , (b)  $\text{C}_{\text{COH}}$  et (c)  $\text{C}_{\text{CO}_3}$  pour les quatre mesures sous HV, UHV, UHV 260°C et UHV 550°C.**

En résumé, les nanosphères possèdent des groupements carbonés de surface sous forme de carbonates ( $\text{C}_{\text{CO}_3}$  à 288,8 eV) et des hydrogénocarbonates ( $\text{C}_{\text{COH}}$  à 286,7 eV). Une partie d'entre eux, attribuée aux carbonates physisorbés, se désorbent sous UHV. Une autre partie ne

<sup>ii</sup>  $S_{\text{BET}} = 107 \text{ m}^2$  par gramme de  $\text{TiO}_2(\text{NaOH})_{0.51}(\text{H}_2\text{O})_{0.36}(\text{CO}_2)_{0.061}$ , soit  $4364 \text{ m}^2$  par gramme de  $\text{CO}_2$ . Il y a donc  $1/4364 = 0,000229 \text{ g}_{\text{CO}_2}$  par  $\text{m}^2$ , soit  $0,000229/(44 \times 6.02 \times 10^{23}) = 3,14 \times 10^{18} \text{ CO}_2/\text{m}^2 = 3.14 \times 10^{14} \text{ CO}_2/\text{cm}^2$



s'en va pas sous UHV. Ces groupements, plus fortement liés à la surface, correspondent vraisemblablement aux carbonates chimisorbés, désorbés en température au delà de 260°C sous 10 à 100 mTorr. Ces résultats sont en accord avec les analyses ATG-MS.

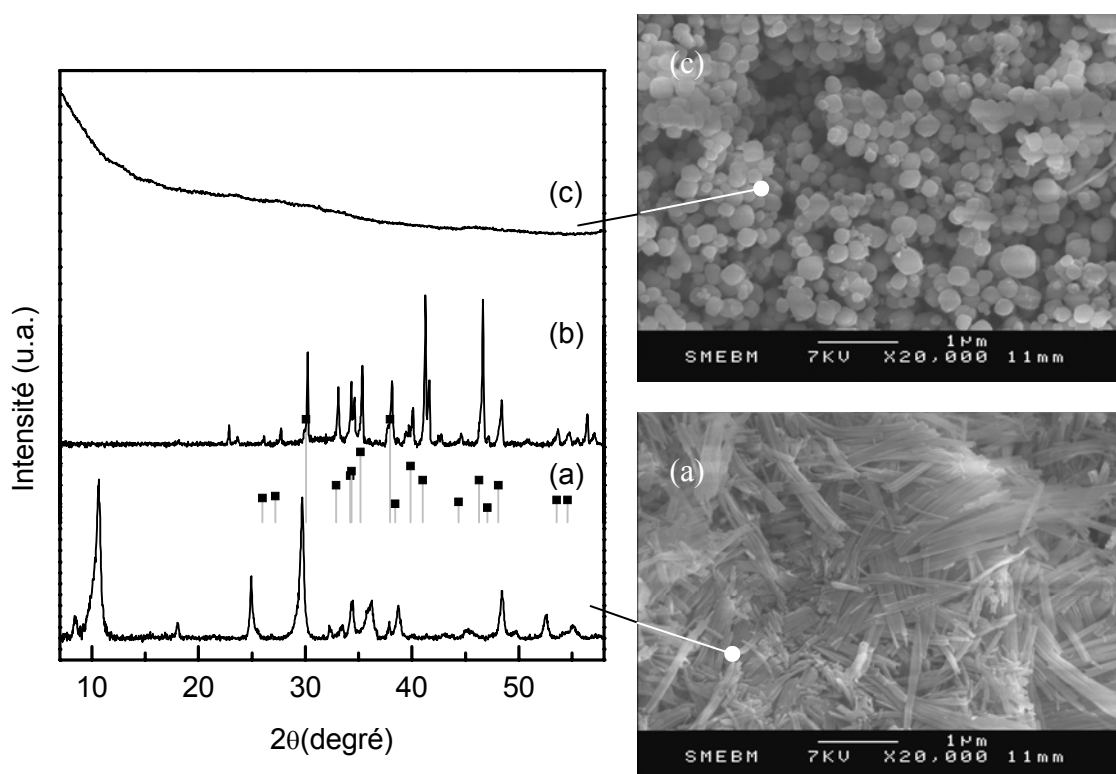
Il serait intéressant, en perspectives, d'analyser par XPS les échantillons "*c*" et "*d*". Ces composés présentent, en effet, une désorption de CO<sub>2</sub> supplémentaire vers 570°C dont la signature par XPS devrait être caractéristique.

Après avoir montré que les nanorubans pouvaient être mélangés à des nanosphères amorphes carbonatés, intéressons-nous à l'effet du lavage, étape intervenant juste après le reflux. Nous montrerons, en premier lieu, que les nanosphères peuvent provenir de la transformation des nanorubans de titanate de sodium lorsque le lavage post-reflux n'est pas suffisant. Nous verrons ensuite que cette transformation peut être partielle, lorsque le lavage est modéré. Nous concluons en précisant l'impact d'un lavage important sur la composition des titanates.

## 2.2. Après le reflux : effet du lavage à l'eau

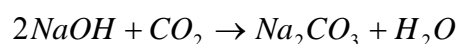
### 2.2.1. Ajout d'une faible quantité d'eau lors du lavage : transformation totale des nanorubans sous forme de nanosphères

Soit un titanate de type *nanoruban* synthétisé à reflux par mélange de 4g d'oxyde de titane hydraté précurseur dans 120 mL d'une solution NaOH (12 mol.L<sup>-1</sup>) et soumis à une agitation vigoureuse avec un barreau de 7 cm pendant 4 jours. Après reflux, la suspension est séparée en 2. Une partie est lavée à l'eau abondamment en répétant trois fois la séquence (1) filtration sous vide dans 500mL d'eau ultra-pure à l'aide d'une fiole à vide, et (2) redispersion du titanate dans 500mL d'eau. L'autre partie est mélangée à 200 mL d'eau seulement et est filtrée sous vide. Les deux échantillons sont séchés à 70°C et nommés *Ruban-sansNaOH* et *Ruban-avecNaOH* pour respectivement le composé lavé abondamment après reflux (et donc contenant une quantité négligeable de NaOH résiduel) et le composé lavé faiblement après reflux (et contenant par conséquent une quantité importante de NaOH résiduel). La figure 23 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des deux composés. Le composé *Ruban-sansNaOH* a une structure lamellaire de type pseudo-lépidocrocite (Figure 23(a)). Le composé *Ruban-avecNaOH* a, quant à lui, perdu cette structure. Les raies de diffraction correspondent majoritairement à celles du carbonate de sodium cristallisé Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (JCPDS 18-1208).



**Figure 23: Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons (a) *Ruban-sansNaOH*, (b) *Ruban-avecNaOH* et (c) *Ruban-avecNaOH-lavé*. Les traits verticaux gris indiquent la position des pics de diffraction de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  JCPDS 18-1208. Les images MEB de *Ruban-sansNaOH* et de *Ruban-avecNaOH-lavé* apparaissent à droite.**

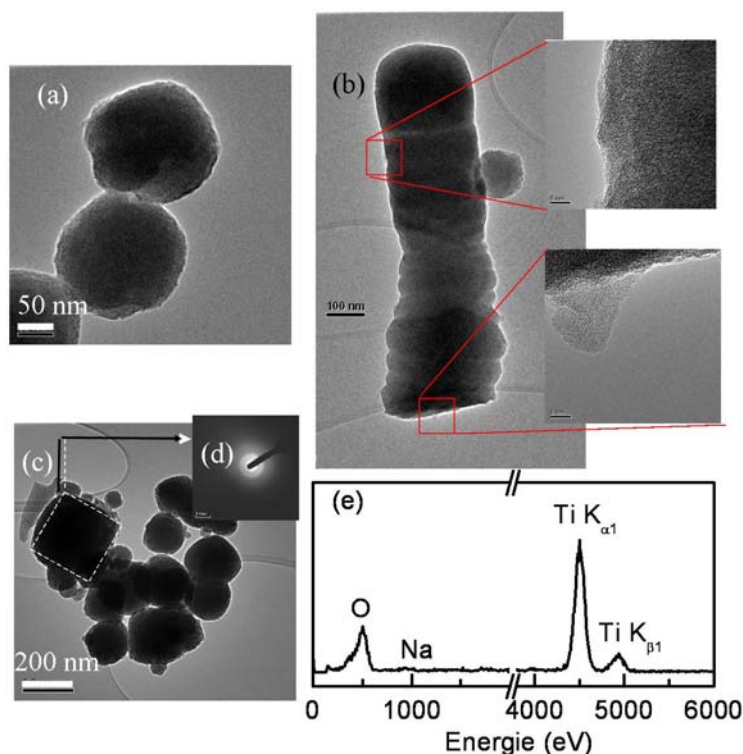
L'apparition de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cristallisé résulte de la réaction du  $\text{NaOH}$  résiduel avec le  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant selon la réaction:



Au cours du temps (plusieurs semaines), le carbonate de sodium s'hydrate (voir p.78). En dissolvant la variété  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  par lavages successifs à l'eau pour ne récupérer que la composante d'oxyde de titane, on remarque, après séchage, le caractère amorphe de cet oxyde de titane, noté *Ruban-avecNaOH-lavé* (Figure 23(c)). Les nanorubans de titanate de sodium ont donc été amorphisés après le reflux. Les images MEB, à droite de la figure 23, montrent que les nanorubans se sont transformés en nanosphères. Ces morphologies sont typiques de celles rencontrées dans la partie précédente, et démontrent ainsi que l'apparition de nanosphères résulte de la transformation des nanorubans.

La figure 24 présente les analyses par microscopie électronique à transmission de l'échantillon *Ruban-avecNaOH-lavé*. Des nanosphères plus ou moins facettées (Figure 24(a)), et des

formes allongées (Figure 24(b)) le composent. La diffraction électronique à transmission confirme que ces structures sont amorphes (Figure 24(d)).



**Figure 24:** Caractéristiques des nanosphères d'oxyde de titane après transformation des nanorubans de titanate. (a, b, c) Images MET, (d, e) diffraction électronique et EDX de (c).

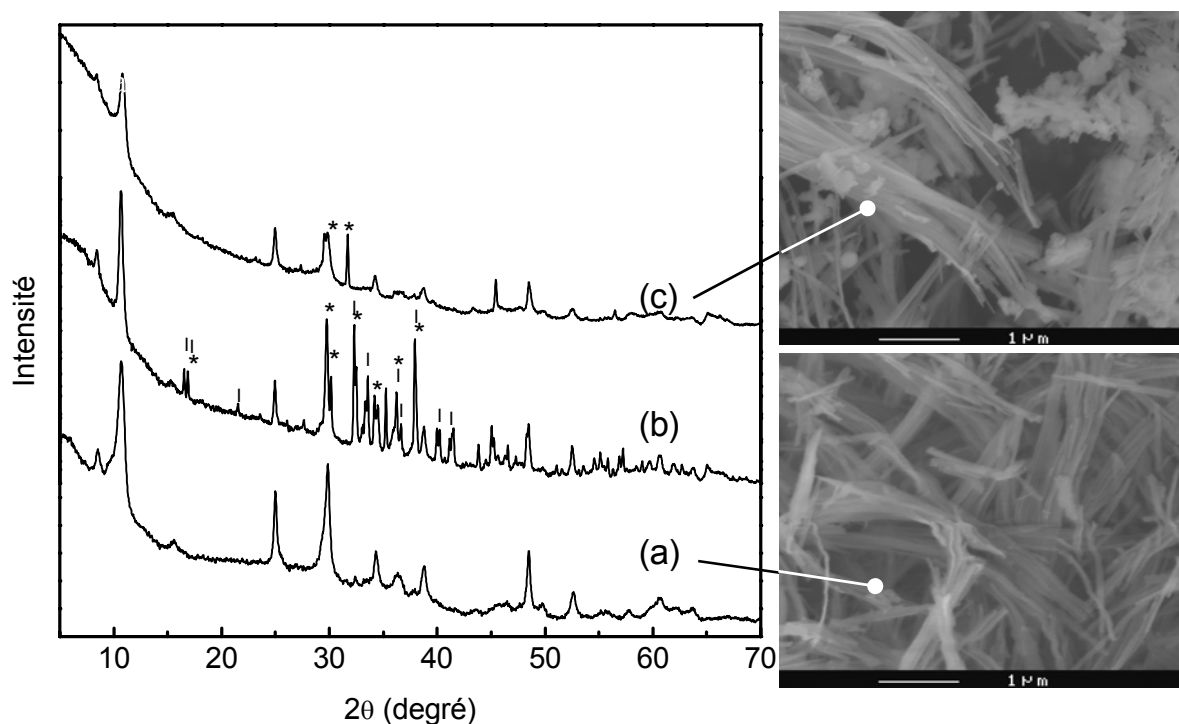
L'analyse EDX, présentée sur la figure 24(e), révèle que certaines particules sont exemptes de sodium alors que les nanorubans, dont elles sont issues, en contiennent. Il est possible que cette amorphisation soit accompagnée d'une diffusion des ions  $\text{Na}^+$  de l'espace interfeuillet des nanorubans vers la solution  $\text{NaOH}$  afin d'assurer la croissance des cristaux de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le  $\text{CO}_2$ , nécessaire à la formation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , provient, selon toute vraisemblance, du  $\text{CO}_2$  de l'air.

Ainsi, lorsque le lavage à l'eau est faible, la transformation de l'ensemble des nanorubans en nanosphères a lieu. Les nanorubans ne sont donc pas stables en milieu très fortement basique ( $>12 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et/ou en présence de  $\text{CO}_2$ . Intéressons-nous maintenant à l'effet d'un lavage modéré.

### 2.2.2. Lavage modéré : transformation partielle des nanorubans

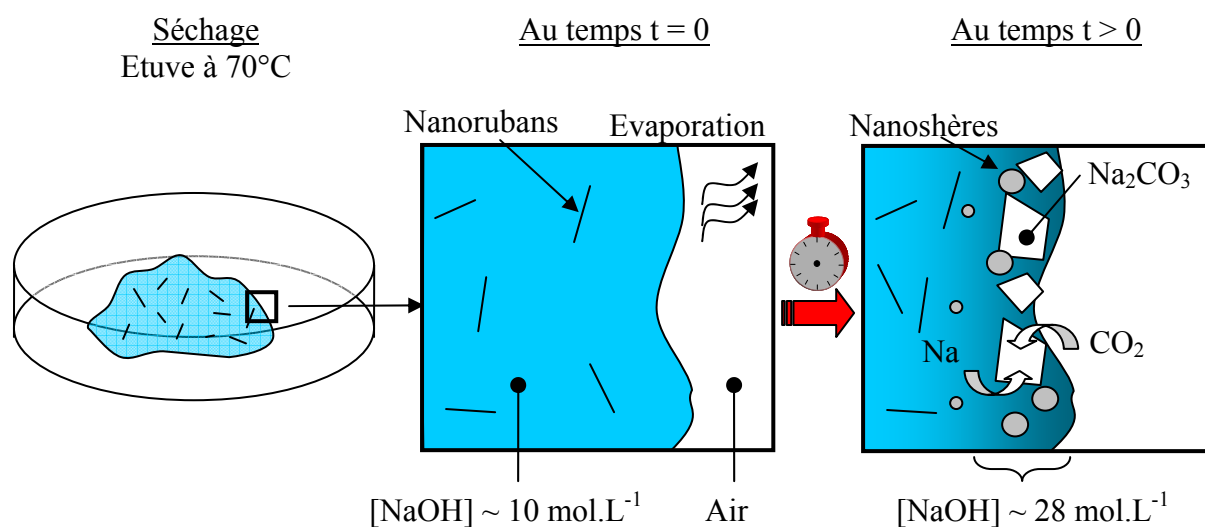
Afin d'étudier l'effet d'un lavage modéré sur les nanorubans de titanate, la même procédure que celle précédemment décrite a été utilisée.

Soit un titanate de type *nanoruban* synthétisé sous reflux par mélange de 4g d'oxyde de titane hydraté précurseur dans 120 mL d'une solution NaOH ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et soumis à une agitation vigoureuse avec un barreau de 7 cm pendant 5 jours. Après reflux, la suspension est séparée en 2. Une partie est lavée à l'eau abondamment selon le même protocole que précédemment, c'est-à-dire en répétant trois fois la séquence (1) filtration sous vide dans 500mL d'eau ultra-pure à l'aide d'une fiole à vide, et (2) redispersion du titanate dans 500mL d'eau. L'autre partie est mélangée à 300 mL d'eau (contre 200mL précédemment) et est filtrée sous vide. Les deux échantillons sont séchés à  $70^\circ\text{C}$  et nommés comme dans la partie précédente *Ruban-sansNaOH* et *Ruban-avecNaOH*. Une partie de l'échantillon *Ruban-avecNaOH* est ensuite abondamment lavée à l'eau puis récupérée par filtration sous vide et séchée à  $70^\circ\text{C}$ . Elle est nommée *Ruban-avecNaOH-lavé*.



**Figure 25 :** Diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons (a) *Ruban-sansNaOH*, (b) *Ruban-avecNaOH* et (c) *Ruban-avecNaOH-lavé*. Les étoiles permettent d'identifier les raies de diffraction de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (thermonatrite) JCPDS 02-0879, les barres verticales celles de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  JCPDS 080448. À droite, les images MEB des échantillons *Ruban-sansNaOH* et *Ruban-avecNaOH-lavé* sont ajoutées.

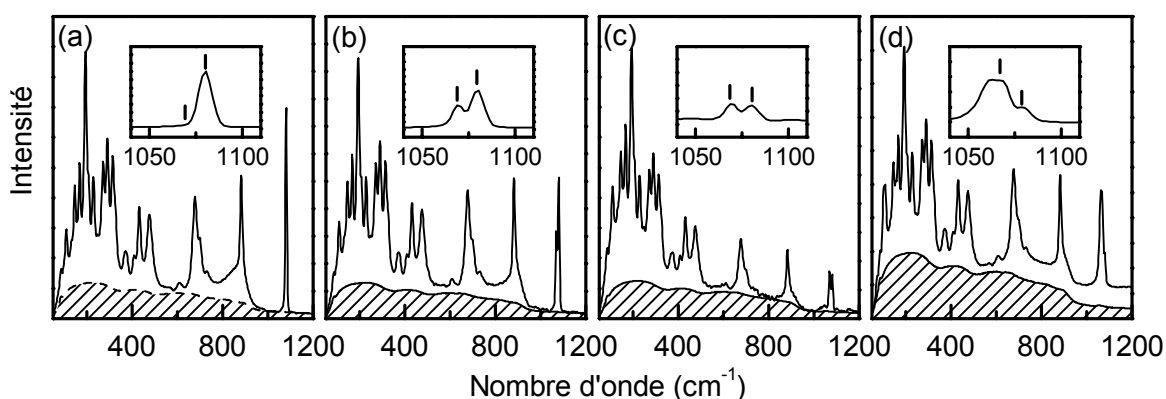
Le diagramme de *Ruban-sansNaOH* est, comme attendu, celui des nanorubans de titanate (Figure 25(a)). L'échantillon *Ruban-avecNaOH* présente la signature de différents carbonates de sodium hydratés (Figure 25(b)). Après dissolution par lavage à l'eau, les raies des carbonates disparaissent en quasi-totalité (Echantillon *Ruban-avecNaOH-lavé*) (Figure 25(c)). A droite de la figure 25, les composés *Ruban-sansNaOH* et *Ruban-avecNaOH-lavé* sont comparés. Les images MEB montrent que *Ruban-sansNaOH* n'est constitué que de nanorubans, tandis que *Ruban-avecNaOH-lavé* présente des nanorubans et des nanosphères. La transformation *rubans*  $\rightarrow$  *sphères* n'est donc que partielle. De plus, le diamètre des sphères est plus petit que lorsque la transformation est totale (voir p.76). Cette observation montre que la taille des nanosphères est proportionnelle à la quantité de nanorubans transformés. Cette hypothèse avait déjà été formulée p.64. Ainsi, après le lavage, une partie des nanorubans s'est transformée en nanosphères. Lorsque l'on regarde les diagrammes de *Ruban-SansNaOH* et *Ruban-AvecNaOH-lavé*, on remarque que la largeur des raies des nanorubans est similaire pour les deux composés. Ainsi, certains nanorubans se sont complètement transformés, d'autres sont restés intacts. De cette observation, la transformation des nanorubans en nanosphères peut être imaginée suivant les schémas de la figure 26. A l'instant  $t = 0$ , la suspension obtenue après le reflux est mise à l'étuve. La concentration en soude résiduelle est homogène. Au cours du temps, l'eau s'évapore, la concentration en soude augmente entraînant la transformation des nanorubans en nanosphères et formant, par interaction avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, des cristaux de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A noter que la solubilité maximale de NaOH dans l'eau à température ambiante est de l'ordre de  $28 \text{ mol.L}^{-1}$ .



**Figure 26 : Schéma présentant l'effet du séchage sur la morphologie des nanorubans lorsque la concentration en soude résiduelle dans la suspension est non négligeable.**

En résumé, la transformation des nanorubans est directement liée à la concentration en soude résiduelle et à la formation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La formation de nanosphères, à partir des nanorubans, peut être inexistante, partielle ou totale suivant la quantité d'eau mise en œuvre lors du lavage. Il existe vraisemblablement un seuil de concentration en soude au-delà duquel les nanorubans ne sont pas stables et se transforment en nanosphères.

Pour compléter cette partie portant sur la stabilité des nanorubans suite à un lavage modéré, intéressons-nous à la stabilité au cours du temps du composé *Ruban-avecNaOH-lavé*. La figure 27 présente l'évolution des spectres du composé pulvérulent au cours d'une année. La partie hachurée, proportionnelle à la quantité de nanosphères, est constante. Ainsi, les nanorubans, sous forme de poudre, ne se transforment pas en nanosphères et sont donc stables sous cette forme.



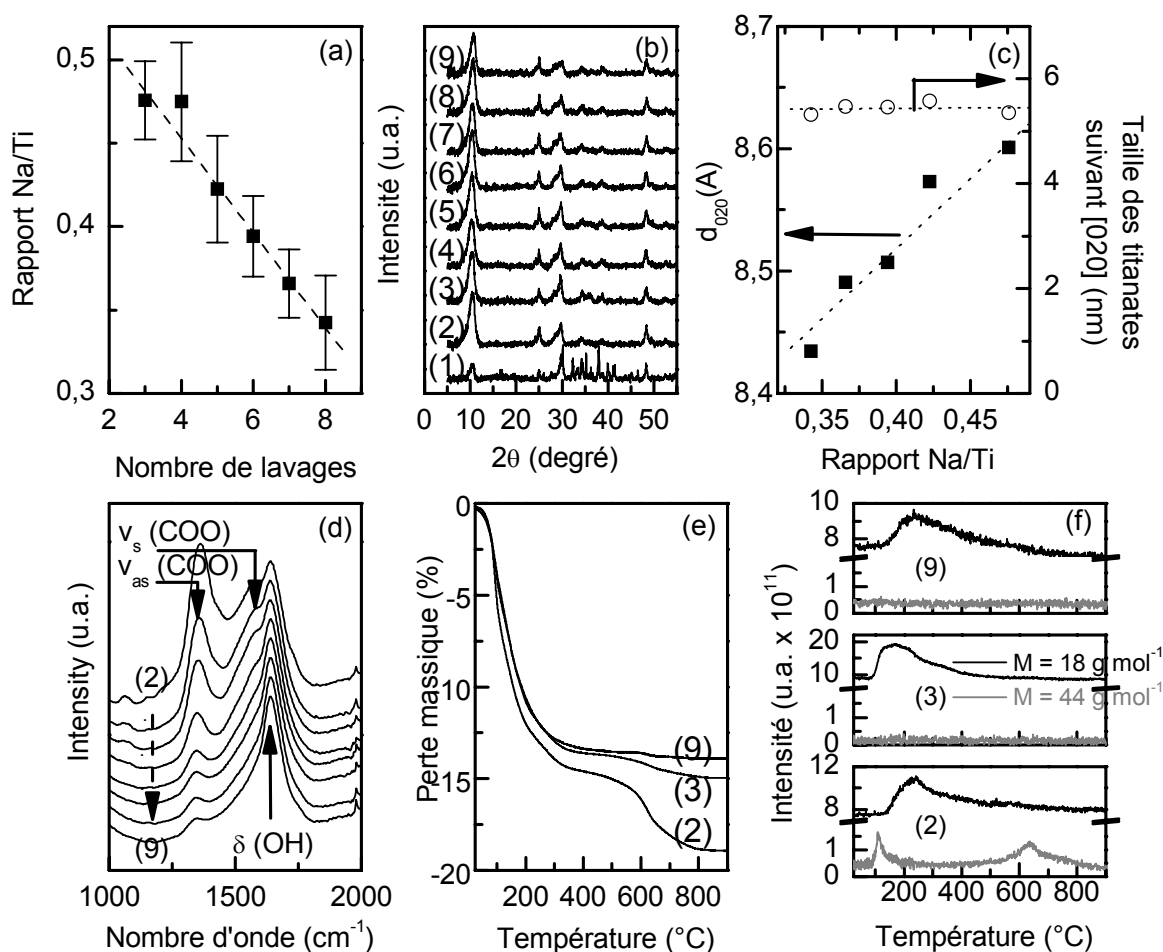
**Figure 27 : Effet du vieillissement à l'air sur le spectre Raman de *Ruban-AvecNaOH*. Cet échantillon est composé de nanorubans de titanates de sodium (raies entre 50 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ ), de nanosphères amorphes (partie hachurée) et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  cristallisé (raie vers 1080  $\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres (a), (b), (c) et (d) ont été obtenus 1, 6, 10 et 51 semaines après la synthèse sous reflux. En insert figure un agrandissement de la zone 1040-1110  $\text{cm}^{-1}$ .**

On peut noter, par contre, que le carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , dont la raie la plus intense sort à 1080  $\text{cm}^{-1}$ , évolue au cours du temps (voir insert de la figure 27). Elle se décale vers des énergies plus basses, traduisant vraisemblablement une hydratation du carbonate de sodium.

Après avoir étudié l'influence d'un lavage faible (transformation totale des nanorubans en nanosphères) et l'impact d'un lavage modéré (transformation partielle des nanorubans en nanosphères), concluons cette partie en précisant l'effet d'un lavage important.

### 2.2.3. Lavage important : échange ionique partiel et décarbonatation

Soit un titanate de type *nanoruban* synthétisé sous reflux par mélange de 1g d'oxyde de titane hydraté précurseur dans 30 mL d'une solution NaOH (10 mol.L<sup>-1</sup>) et soumis à une agitation vigoureuse avec un barreau de 2 cm pendant 3 jours. Après reflux, la suspension est lavée à l'eau. Différents lavages à l'eau sont effectués sur le titanate après le reflux. Un lavage correspond à la dispersion de 1g de titanate dans 50 mL d'eau suivie d'une centrifugation à 10 000 tours par minute, afin de récupérer la phase solide. La figure 28 résume l'effet du lavage sur le titanate de sodium.



**Figure 28 : Effet du lavage (de 1 à 9) sur un titanate. (a) Rapport Na/Ti obtenu par dispersion d'énergie X (EDX), les barres correspondent à quatre fois l'écart type, (b) diagrammes de diffraction des rayons X, les nombres en parenthèses renvoient au nombre de lavage, (c) distances interfeuillettes et taille des titanates suivant [020] en fonction de Na/Ti, (d) spectres infra-rouge et (e) ATG couplée au (f) spectromètre de masse (MS).**

D'après les analyses EDX sur pastilles (Figure 28(a)), la quantité de sodium diminue progressivement avec le lavage, de  $\text{Na/Ti} = 0,51$  après deux lavages à  $\text{Na/Ti} = 0,30$  après 9 lavages. Le lavage à l'eau agit, par conséquent, comme un échangeur d'une partie des ions  $\text{Na}^+$  de l'espace interfeuillet par des protons  $\text{H}^+$ . L'échange ionique partiel conserve la structure des titanates de sodium d'après les diagrammes de diffraction de la figure 28(b). On observe, de plus, qu'il engendre une diminution de la distance interfeuillet sans modification de la taille des cristallites suivant  $b$  (Figure 28(c)). Enfin, le lavage diminue la quantité de carbonate, phénomène visible aussi bien par spectroscopie infra-rouge (modes de vibration dans la gamme  $1200\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ) (Figure 28(d)) que par ATG-MS (désorption de  $\text{CO}_2$ ) (Figures 28(e,f)). D'après les travaux précédents, ces carbonates proviennent de la surface des nanosphères, formées soit pendant le reflux, soit après le reflux. Un lavage important permet alors d'éviter la formation de nanosphères post-reflux.

En résumé, les trois types de lavage ont été étudiés. Un faible lavage engendre la transformation totale des nanorubans en nanosphères, un lavage modéré permet de conserver une certaine proportion de nanorubans, un lavage important évite la formation de nanosphères après le reflux. Un lavage en milieu acide doit permettre d'enlever la totalité de la soude résiduelle, et de s'assurer ainsi qu'aucune proportion de nanorubans ne se soit transformée en nanosphères lors du lavage et du séchage. Reste à éclaircir l'origine de la formation des nanosphères pendant le reflux.

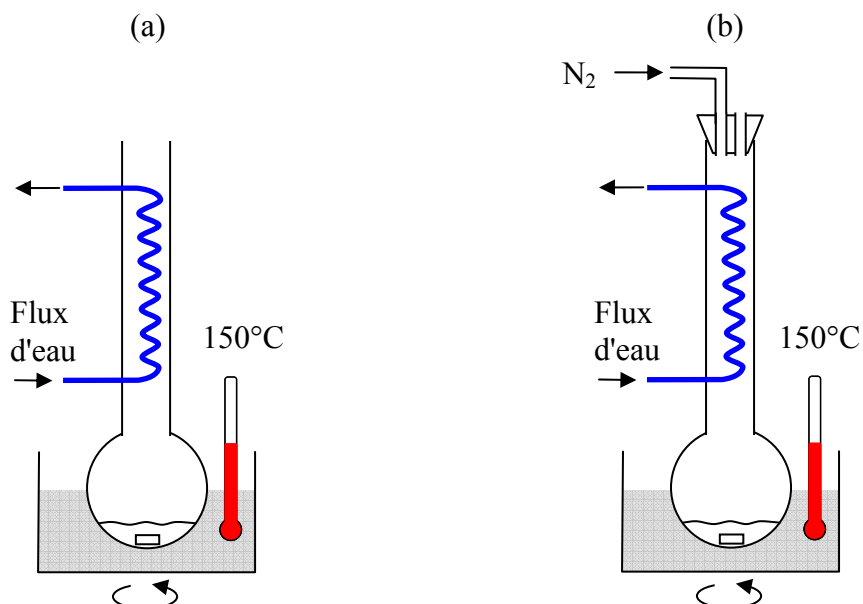
### 2.3. Origine des nanosphères

Nous avons relaté, dans la première partie de ce chapitre p.48, un fait surprenant. Les synthèses réalisées sous atmosphère inerte présentent des cristallites moins grandes que celles synthétisées sous air. La figure 29 détaille les expériences mises en place. Un examen attentif permet de remarquer que les deux configurations ne diffèrent pas seulement par la nature du gaz surplombant les deux suspensions. En effet, les synthèses sous azote présentent, en plus, un bouchon positionné à l'extrémité de la colonne réfrigérante.

L'hypothèse permettant d'expliquer la différence de cristallinité entre les synthèses sous air et sous azote peut être la suivante. Lors du reflux, la suspension bout en continu. L'évaporation est importante. La colonne réfrigérante assure la condensation de la vapeur d'eau. Lorsque l'évaporation est trop importante, il est probable qu'une partie de cette vapeur s'échappe plus aisément dans la configuration (a) que dans la configuration (b). Il est important de préciser que le flux d'azote, non quantifié, est très faible. Nous avons vu au paragraphe 1.1 que



l'augmentation de concentration de la solution de soude de 10 à 12 mol.L<sup>-1</sup> accélérât la croissance des cristallites. L'évaporation entraîne une augmentation de la concentration en soude de la suspension et peut expliquer la croissance plus rapide des cristallites dans la configuration (a).



**Figure 29:** Schémas des synthèses des titanates de sodium sous reflux (a) sous air, (b) sous azote.

De plus, nous venons de voir au paragraphe 2.2.1, que lorsque la concentration en soude est trop importante (valeur seuil non précisée), les nanorubans se détruisent sous forme de nanosphères (échantillon "d"). Ainsi, dans le cas de reflux dont la durée est importante (> 3 jours), il est possible que l'évaporation de l'eau à l'extérieur de la colonne soit telle que la concentration en soude de la suspension augmente jusqu'à détruire les nanorubans, entraînant ainsi la formation de nanosphères pendant le reflux.

Afin de vérifier ces hypothèses, il serait intéressant de réaliser des synthèses en obstruant complètement le haut de la colonne. Les titanates formés devront être lavés en solution acide afin de s'affranchir de toute transformation post-reflux des nanorubans en nanosphères.

## Conclusion du chapitre II

Dans ce chapitre, la synthèse par chimie douce a été menée selon une méthode proche de celle développée initialement par Kasuga et al.<sup>1</sup> Le mélange sous reflux d'oxyde de titane amorphe à grande surface spécifique dans une solution concentrée de soude conduit à la dissolution du précurseur et à la formation d'un titanate de sodium lamellaire de formule générale  $(\text{NaOH})_x\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$  avec  $x = 0,3-0,5$  et  $y = 0,4-0,7$ . Les études conjointes menées par MET, Raman et BET/BJH, DRX ont permis d'élaborer le schéma de condensation suivant. Les nanotubes apparaissent dans un premier temps. Ils sont probablement originaires de feuillets qui se sont recourbés en oignon. Les nanotubes sont caractérisés par un diamètre externe de 10 nm, une épaisseur de paroi de 3-4 nm, soit un nombre de feuillets environ de 3. La croissance des nanotubes se poursuit alors suivant la direction **b** d'agencement des feuillets. La structure est de type pseudo-lépidocrocite (feuillelet en anti-phase) d'après les analyses MET. A mesure que la croissance avance, l'espace inter-feuillelet diminue et les nanotubes se déplient suivant **c**, pour former des semi-nanotubes, puis des nanorubans plats de type pseudo-lépidocrocite. La porosité interne, obtenue par la méthode BJH et caractéristique des nanotubes, disparaît alors. Une surstructure d'ordre sept apparaît suivant **c\*** pour les nanorubans, visible par DRX, MET et Raman. Elle tire vraisemblablement son origine d'un désaccord entre les réseaux NaOH et  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  déformant ainsi les feuillets d'oxyde de titane. La croissance peut se poursuivre ensuite suivant **b** et **c**, la morphologie sous forme de nanorubans est alors conservée. Le rapport Na/Ti augmente des tubes aux nanorubans. La durée élevée de réaction ainsi que la concentration importante de la solution de soude favorise la transformation des nanotubes en nanorubans.

La stabilité des nanorubans de titanate a été étudiée à la fois pendant le reflux et après lavage. Il apparaît que, lorsque la concentration en soude devient trop importante, les nanorubans se transforment partiellement ou en totalité sous forme de nanosphères. Ces particules sont amorphes par diffraction des rayons X. Elles présentent des carbonates en leur surface dont la signature par spectroscopie infra-rouge témoigne d'une orientation préférentielle, vraisemblablement perpendiculaire à la surface des nanosphères d'oxyde de titane. Les mesures conjointes effectuées par ATG-MS et XPS en température précisent l'absorption de ces carbonates sous deux formes, physique et chimique. La première se décompose vers 140°C en  $\text{CO}_2$ , la seconde vers 570°C et 640°C.

Ces travaux nécessitent d'être approfondis. En premier lieu, la limite de stabilité des nanorubans en milieu alcalin n'a été déterminée que qualitativement. Des synthèses sous reflux à colonne réfrigérante fermée devraient permettre de préciser leur domaine de stabilité. La connaissance de ce seuil permettrait d'ajuster la concentration de soude afin de diminuer la durée de synthèse des nanorubans sans former de nanosphères. En second lieu, les carbonates chimisorbés n'ont pas été clairement identifiés. L'étude approfondie des nanosphères seules devra être réalisée afin d'établir le lien entre ATG-MS, infra-rouge et XPS.

L'ensemble des travaux réalisés dans ce chapitre II va permettre dans le chapitre suivant d'étudier l'influence de l'échange ionique et du recuit sur chacune des morphologies, nanotubes, nanorubans et nanosphères, en vue de l'obtention de  $\text{TiO}_2$  de taille nanométrique.

## Références bibliographiques

- 1 Kasuga T., Hiramatsu M., Hosun A., Sekino T., Niihara K.; *Langmuir* ; **14** (1998) p.3160.
- 2 Seo D.-S., Lee J.-K., Kim H J.; *Crystal Growth* ; **233** (2001) p.298.
- 3 Wei M., Konishi Y., Arakawa H.; *J. Mater. Sci.* ; **42** (2007) p.529.
- 4 Peng C.-W., Ke T.-Y., Brohan L., Richard-Plouet M., Huang J.-C., Puzenat E., Chiu H.-T., Lee C.-Y.; *Chem. Mater.* ; **20** (2008) p.2426.
- 5 Zhu K. R., Yuan Y., Zhang M. S., Hong J. M., Deng Y., Yin Z.; *Solid State Com.* ; **144** (2007) p.450.
- 6 Morgan D. L., Zhu H.-Y., Frost R. L., Wacławik E. R.; *Chem. Mater.*; **20** (2008) p.3800.
- 7 Bavykin D. V., Friedrich J. M., Walsh F. C.; *Adv. Mater.*; **18** (2006) p.2807.
- 8 Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Frantti J., Lebedev O. I., Churagulov B. R., Van Tendeloo G., Yoshimura M. ; *Phys. Chem. B* ; **110** (2006) p.4030.
- 9 Daoud W. A., Pang G. K. H. ; *J. Phys. Chem. B* ; **110** (2006) p.25746.
- 10 Wei M., Qi Z., Ichihara M., Honma I., Zhou H. ; *Chem. Phys. Lett.* ; **424** (2006) p.316.
- 11 Zàrate R.A., Fuentes S., Wiff J.P., Fuenzalida V.M., Cabrera A.L. ; *J. Phys. Chem. Solids* ; **68** (2007) p.628.
- 12 Lan Y., Gao X. P., Zhu H. Y., Zheng Z. F., Yan T. Y., Wu F., Ringer S. P., Song D. Y. ; *Adv. Funct. Mater.* ; **15** (2005) p.1310.
- 13 Ma R., Bando Y., Sasaki T. ; *Chem. Phys. Lett.* ; **380** (2003) p.577.
- 14 Sasaki T., Watanabe M. , Hashizume H., Yamada H., Nakazawa H ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **118** (35) (1996) p. 8329.
- 15 Chen Q., Du G. H., Zhang S., Peng L.-M.; *Acta Cryst.*; **B58** (2002) p.587.
- 16 Qamar M., Yoon C. R., Oh H. J., Kim D. H., Jho J. H., Lee, K. S., Lee W. J., Lee H. G., Kim S. J. ; *Nanotechnology* ; **17** (2006) p.5922.
- 17 Bavykin D. V., Parmon V. N., Lapkin A. A., Walsh F. C.; *J. Mater. Chem.* ; **14** (2004) p.3370.
- 18 Groen J.-C., Peffer L. A. A., Pérez-Ramírez J. ; *Micropor Mesopor Mater* ; **60** (2003) p.1.
- 19 Kadlec O., Dubinin M.M.; *J. Colloid Interface Sci.* ; **31** (1969) p.479.
- 20 Burgess C.V.G., Everett D.H.; *J. Colloid Interface Sci.* ; **33** (1970) p.611.
- 21 Gregg S.J., Sing K.S.W.; *Adsorption Surface Area and Porosity*; second ed., Academic Press, London, 1982, p.154.
- 22 Yao B. D., Chan Y. F., Zhang X. Y., Zhang W. F., Yang Z. Y., Wang N.; *Appl. Phys. Lett.* ; **82** (2003) p.281.
- 23 Sun X., Li Y.; *Chem. Eur. J.*; **9** (2003) p.2229.
- 24 Hodos M., Horváth E., Haspel H., Kukovecz A'., Ko'nya Z., Kiricsi I. ; *Chem. Phys. Lett.* ; **399** (2004) p.512.
- 25 Qian L., Du Z. L., Yang S. Y., Jin Z. S. ; *J. Mol. Struct.* ; **749** (2005) p.103.
- 26 Menzel R., Peiro' A. M., Durrant J. R., Shaffer M. S. P. ; *Chem. Mater.* ; **18** (2006) p.6059.
- 27 Gao T., Fjellvåg H., Norby P.; *Inorg. Chem.* ; **48** (4) (2009) p.1423.
- 28 Gao T., Fjellvåg H., Norby P.; *J. Phys. Chem. B* ; **112** (2008) p.9400.
- 29 Grey I. E., Li C., Madsen I. C., Watts J. A.; *J. Solid State Chem.* ; **66** (1987) p.7.
- 30 Grey I. E., Madsen I. C., Watts J. A., Bursill L. A. ; *J. Solid State Chem.* ; **58** (1985) p.350.
- 31 Kudo A., Kondo T.; *J. Mater. Chem.* ; **7**(5) (1997) p.777.
- 32 Abe R., Shinohara K., Tanaka A., Hara M., Kondo J. N., Domen K.; *Chem. Mater.* ; **10** (1998) p.329.
- 33 Zhang W. F., He Y. L., Zhang M. S., Yi Z., Chen Q.; *J. Phys. D* ; **33** (2000) p.912.
- 34 Choi H. C., Jung Y. M., Kim S. B.; *Vibrational Spectroscopy* ; **37** (2005) p.33.
- 35 Martinez I., Sanchez-Valle C., Daniel I., Reynard B.; *Chemical Geology* ; **207** (2004) p.47.
- 36 Chen Q., Zhou W., Du G., Peng L. M.; *Adv. Mater.* ; **14** (2002) p.1208.
- 37 Yu J., Yu H. ; *Mat. Chem. Phys.* ; **100** (2006) p.507.
- 38 Fadini A., Schnepel F. M.; *Vibrational Spectroscopy: Methods and Applications* ; Ellis Horwood Limited: England, 1989.
- 39 Vicki H. Grassian, *Surface Science* ; **602** (2008) p.2955.
- 40 Hair, M.L. ; *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry* ; Marcel-Dekker, New York, 1967.
- 41 Fujita J., Martell A. E., Nakamoto K. J.; *Chem. Phys.* ; **36**(2) (1962) p.339.
- 42 Patrocínio A. O. T., Paniago E. B., Paniago R. M., Murakami Iha N. Y.; *Applied Surface Science* ; **254** (2008) p.1874.
- 43 Perron H., Vandenborre J., Domain C., Drot R., Roques J., Simoni E., Ehrhardt J.-J., Catalette H.; *Surface Science* ; **601** (2007) p.518.
- 44 Lu M., Cheng H., Yang Y.; *Electrochimica Acta* ; **53** (2008) p.3539.
- 45 Bar-Tow D., Peled E., Bustin L., *J. Electrochem. Soc.* ; **146** (1999) 824.

***CHAPITRE III :***  
**DES TITANATES DE SODIUM AUX DIOXYDES**  
**DE TITANE**

# SOMMAIRE

## Chapitre III : Des titanates de sodium aux dioxydes de titane

|  |            |
|--|------------|
| <b>Introduction</b> .....  | <b>89</b>  |
| <b>1. Des titanates de sodium aux acides titaniques</b> .....  | <b>90</b>  |
| <b>1.1. Effet de l'échange ionique sur la formulation (<math>\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+</math>)</b> .....      | <b>90</b>  |
| 1.1.1. Synthèses .....   | 90         |
| 1.1.2. Etude par EDX : rapport Na / Ti .....   | 90         |
| 1.1.3. Etude par ATG-MS .....  | 91         |
| 1.1.4. Formulations .....  | 93         |
| <b>1.2. Effet de l'échange ionique sur la structure</b> .....  | <b>93</b>  |
| 1.2.1. Etude de l'espace inter-feuillet par diffraction des rayons X .....   | 93         |
| 1.2.2. Etude des feuillets par spectroscopie Raman .....   | 95         |
| <b>1.3. Réversibilité de l'échange ionique des rubans (<math>\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+</math>)</b> .....  | <b>96</b>  |
| <b>2. Des acides titaniques aux <math>\text{TiO}_2</math> après recuit</b> .....                                       | <b>97</b>  |
| <b>2.1. Etude par diffraction des rayons</b> .....   | <b>97</b>  |
| 2.1.1. Les nanotubes .....   | 98         |
| 2.1.2. Les nanorubans .....  | 98         |
| 2.1.3. Les nanosphères .....   | 99         |
| <b>2.2. Etude par spectroscopie Raman</b> .....  | <b>100</b> |
| 2.2.1. Les nanotubes .....   | 100        |
| 2.2.2. Les nanorubans .....  | 101        |
| 2.2.3. Les nanosphères .....   | 102        |
| <b>2.3. Etude morphologique</b> .....  | <b>102</b> |
| 2.3.1. Les nanotubes .....   | 102        |
| 2.3.2. Les nanorubans .....  | 105        |
| <b>2.4. Cas des semi-nanotubes</b> .....   | <b>107</b> |
| 2.4.1. Caractérisation .....   | 107        |
| 2.4.2. Discussion .....  | 108        |
| <b>Conclusion du chapitre III</b> .....  | <b>110</b> |
| <b>Annexe 1 : Synthèses des titanates, des acides titaniques et des dioxydes de titane</b> .....                       | <b>111</b> |
| <b>Annexe 2: Transformation en solution des nanotubes d'acide titanique en <math>\text{TiO}_2</math> anatase</b> ..... | <b>112</b> |
| <b>Annexe 3 : Gap des nanorubans de <math>\text{TiO}_2(\text{B})</math></b> .....                                      | <b>115</b> |
| <b>Référence bibliographique</b> .....   | <b>116</b> |

## Introduction

Le chapitre précédent était centré sur la croissance, les morphologies et les variétés des titanates de sodium. Deux morphologies résultant d'une structure lamellaire ont pu être obtenues, les nanotubes et les nanorubans, ainsi qu'une morphologie notée nanosphère, qui est amorphe par diffraction des rayons X

Partant de ces trois structures, ce chapitre a deux objectifs. Dans un premier temps, les ions  $\text{Na}^+$  des titanates seront échangés en milieu acide par des protons  $\text{H}^+$ . Les composés formés sont appelés *acides titaniques* comme classiquement. L'impact de l'échange ionique sur la formulation et la structure des composés sera précisé. Dans un second temps, la transformation de ces acides titaniques en dioxydes de titane sera décrite. Nous analyserons l'effet du recuit sur la stabilité des acides titaniques et établirons le lien entre la morphologie de l'acide titanique et la variété du  $\text{TiO}_2$ . Ces études permettront notamment d'expliquer l'origine du mélange, abondamment rencontré dans la littérature,<sup>1-8</sup> des deux variétés  $\text{TiO}_2$  anatase et/ou  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

# 1. Des titanates de sodium aux acides titaniques

## 1.1. Effet de l'échange ionique sur la formulation ( $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$ )

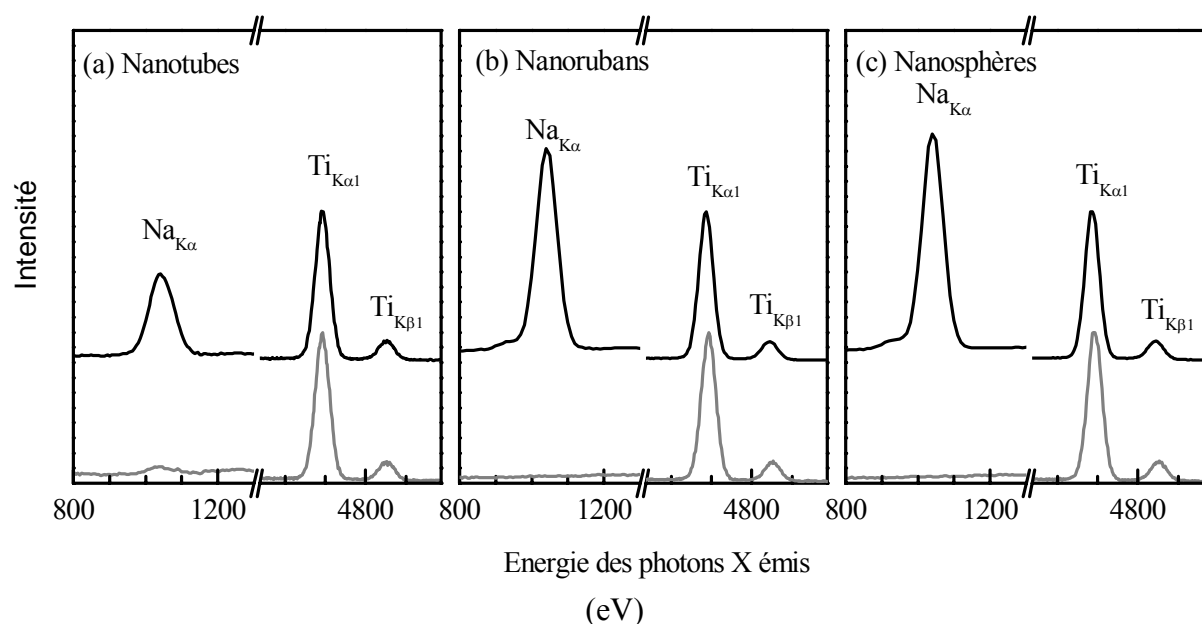
### 1.1.1. Synthèses

Les titanates de sodium, synthétisés à reflux entre 1 et 10 jours, ont un rapport Na/Ti compris entre 0,3 et 0,5 suivant l'importance du lavage à l'eau et la morphologie du titanate. Pour un lavage tel que le pH du surnageant soit  $<12$ , les nanotubes ont environ un rapport Na/Ti de 0,4 contre 0,5 dans le cas des nanorubans.

L'échange ionique des ions  $\text{Na}^+$  présents dans l'espace interfeuillet des titanates par des protons  $\text{H}^+$  s'effectue en dispersant 1g de titanate dans 50 mL d'une solution d'acide nitrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La suspension est soumise à agitation pendant 4h, à température ambiante, suivie d'un lavage à l'eau jusqu'à ce que le pH du surnageant soit  $>6$ . La phase solide, appelée *acide titanique*, est finalement récupérée et séchée à  $70^\circ\text{C}$ . Le détail des synthèses de chaque composé est précisé dans l'annexe 1 de ce chapitre.

### 1.1.2. Etude par EDX : rapport Na / Ti

La figure 1 présente les spectres EDX des titanates et de leurs acides titaniques pour les trois morphologies.



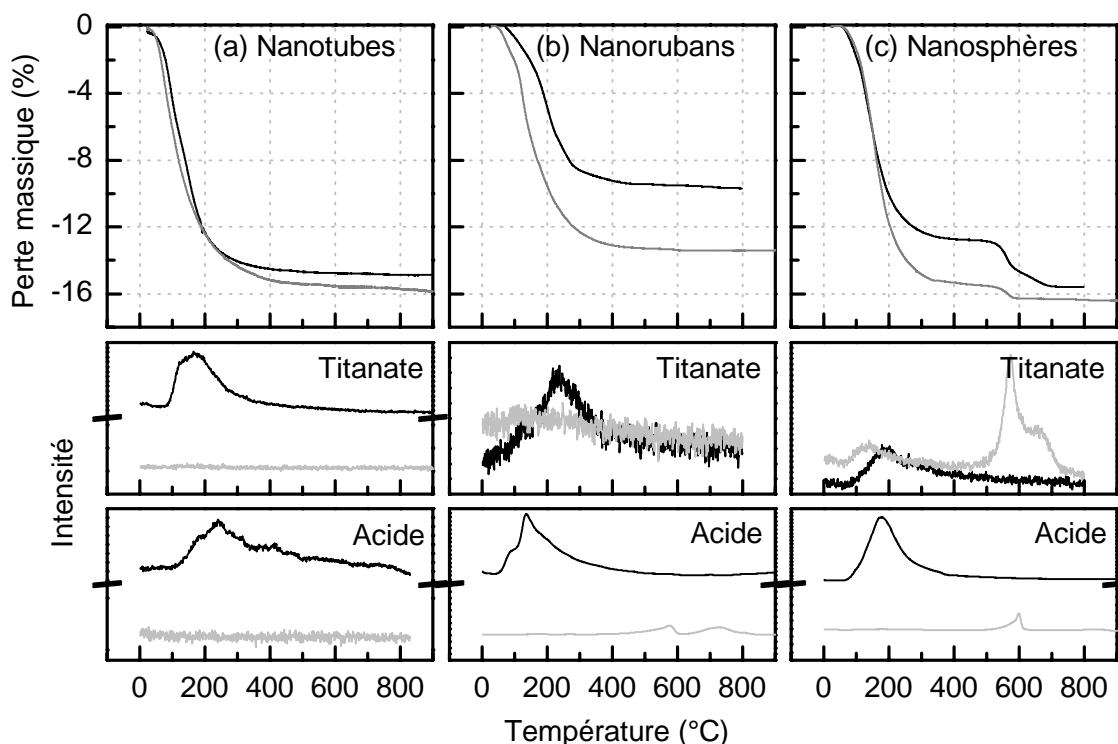
**Figure 1 : Spectres de dispersion d'énergie X (EDX) des titanates (en noir) et de leurs acides titaniques (en gris) pour (a) les nanotubes, (b) les nanorubans, et (c) les nanosphères.**



Le pic à 1071 eV correspond à l'émission de rayons X de  $\text{Na}_{K\alpha}$ . Il est présent avant le traitement acide et disparaît ensuite. Les ions  $\text{Na}^+$  ont donc bien été échangés pour les 3 composés. On peut supposer que, dans le cas des composés lamellaires, cet échange ionique est permis grâce notamment à l'accessibilité aisée des ions de l'espace interfeuillet liée à la structure de type pseudo-lépidocrocite. Malgré leur structure non lamellaire, les nanosphères sont suffisamment "perméables" à l'acide nitrique pour que l'ensemble des ions  $\text{Na}^+$  soit enlevé.

### 1.1.3. Etude par ATG-MS

Les analyses thermogravimétriques couplées au spectromètre de masse (ATG-SM) des échantillons, avant et après le traitement acide, sont regroupées à la figure 2.

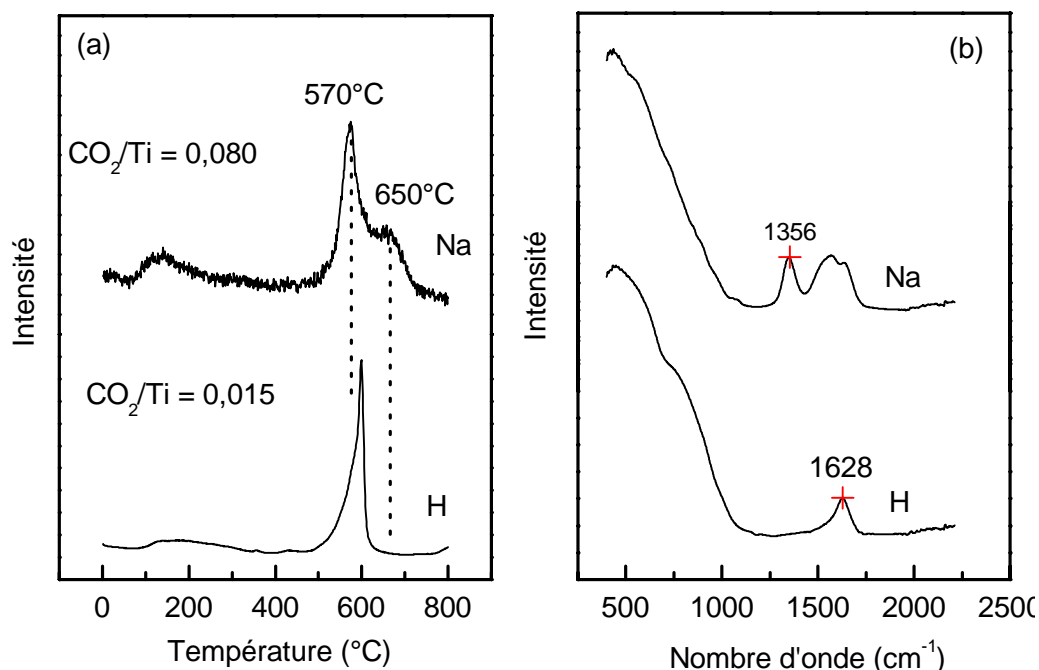


**Figure 2:** ATG-SM des titanates et de leur acide titanique pour (a) les nanotubes, (b) les nanorubans, et (c) les nanosphères. Sur les ATG, les titanates apparaissent en noir, les acides titaniques en gris. Sur les analyses par spectrométrie de masse, les émissions figurent en noir et gris pour respectivement l'eau ( $M = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et le  $\text{CO}_2$  ( $M = 44 \text{ g.mol}^{-1}$ ).

Les pertes de masse des acides titaniques sont de 15,8% et de 13,4% pour les nanotubes et les nanorubans respectivement. Ces valeurs sont typiques de celles relevées dans la littérature.<sup>8,9</sup> L'eau provient, selon toute vraisemblance, principalement de la déshydratation de l'espace interfeuillet des deux composés lamellaires. La proportion d'eau dans l'espace interfeuillet est

donc plus élevée pour les nanotubes, 0,84 H<sub>2</sub>O par TiO<sub>2</sub>, contre 0,69 H<sub>2</sub>O par TiO<sub>2</sub> pour les nanorubans. L'espace interfeuillet de  $d_{020} \sim 0,78 \text{ nm}$  pour les nanorubans contre  $d_{020} \sim 0,88 \text{ nm}$  pour les nanotubes d'acide titanique peut justifier d'une telle différence (voir §1.2.1 p.93). A noter que la proportion de CO<sub>2</sub> désorbée est très faible voire nulle pour l'ensemble des composés lamellaires. Concernant les nanosphères, cette quantité voisine de 15,5% n'est pas négligeable.

La figure 3 compare les signatures du spectromètre de masse du CO<sub>2</sub> aux spectres infra-rouges, avant (noté **Na**) et après (noté **H**) traitement acide pour le composé sous forme de nanosphères. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la désorption du CO<sub>2</sub> du titanate s'effectue à trois températures distinctes  $\sim 140^\circ\text{C}$ ,  $570^\circ\text{C}$  et  $650^\circ\text{C}$ . Ces trois pics correspondent vraisemblablement à trois groupements carbonatés différents. Sur l'acide titanique, seules deux températures de désorption sont détectées :  $\sim 140^\circ\text{C}$  et  $580^\circ\text{C}$  (Figure 3(a)). Il semblerait que le traitement acide ait éliminé complètement les groupements carbonatés désorbés à  $650^\circ\text{C}$ , les deux autres groupements n'ayant été que partiellement enlevés. Leur nature est cependant difficilement identifiable. D'après la figure 3(b) présentant les spectres infra-rouge, les intensités des modes de vibrations des carbonates ont fortement diminué sur l'acide titanique, la raie à  $1356 \text{ cm}^{-1}$  ayant même complètement disparu. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité de CO<sub>2</sub> présent sur l'acide titanique  $[\text{CO}_2] / [\text{Ti}] = 0,015$  (5 fois moins que sur le titanate).



**Figure 3 : Effet de l'échange ionique des nanosphères (a) sur l'émission de CO<sub>2</sub> obtenue d'après les analyses par spectrométrie de masse et (b) par infra-rouge.**

### 1.1.4. Formulations

Les formulations déduites des ATG-SM sont rassemblées dans le tableau 1.

**Tableau 1: Effet de l'échange ionique sur les formulations des composés.**

|                                      | TiO <sub>2</sub> | x(NaOH)  | y(H <sub>2</sub> O) | z(CO <sub>2</sub> ) |
|--------------------------------------|------------------|----------|---------------------|---------------------|
| <b>Nanotubes de titanate</b>         | 1                | 0,32     | 0,71                | 0                   |
| <i>Nanotubes d'acide titanique</i>   | <i>1</i>         | <i>0</i> | <i>0,84</i>         | <i>0</i>            |
| <b>Nanorubans de titanate</b>        | 1                | 0,45     | 0,32                | 0                   |
| <i>Nanorubans d'acide titanique</i>  | <i>1</i>         | <i>0</i> | <i>0,69</i>         | <i>0</i>            |
| <b>Nanosphères de titanate</b>       | 1                | 0,46     | 0,34                | 0,08                |
| <i>Nanosphères d'acide titanique</i> | <i>1</i>         | <i>0</i> | <i>0,82</i>         | <i>0,015</i>        |

D'après ces formulations, dans le cas des rubans et des nanosphères d'acide titanique, la quantité d'eau correspond relativement bien à la somme du nombre de moles de NaOH et de H<sub>2</sub>O des titanates dont ils sont issus. Ce n'est pas le cas pour les nanotubes d'acide titanique. Il apparaît ainsi raisonnable de supposer, soit qu'une perte d'eau a lieu, pour ce composé, lors du séchage à 70°C (certaines molécules d'eau de l'espace interfeuille des nanotubes étant probablement faiblement liées aux feuillets d'oxyde de titane), soit que certains sites oxygénés du titanate sont lacunaires sur l'acide titanique. Dans tous les cas, le proton H<sup>+</sup> peut se lier ensuite aux molécules d'eau pour former des groupements hydroxonium, ou au réseau d'oxyde de titane pour former Ti-OH.

Intéressons-nous maintenant à l'effet de l'échange ionique sur la structure.

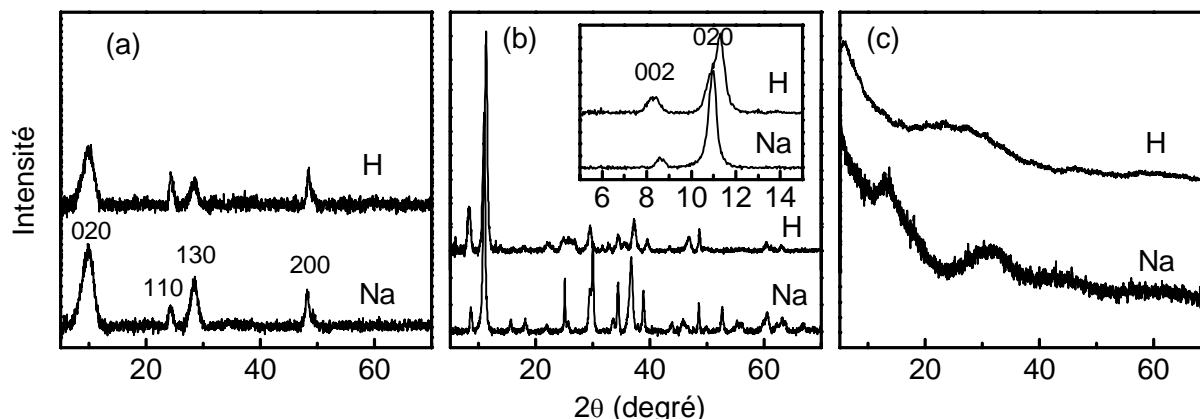
## 1.2. Effet de l'échange ionique sur la structure

### 1.2.1. Etude de l'espace interfeuille par diffraction des rayons X

La figure 4 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des titanates et de leurs acides titaniques.

Concernant les nanotubes, les quatre raies des titanates de type pseudo-lépidocrocite se retrouvent sur l'acide titanique. L'échange ionique ne semble donc pas modifier la structure. Il est étonnant de constater que la distance interfeuille des nanotubes n'est pas modifiée après l'échange ionique ( $d_{020} \sim 0,88$  nm), malgré une perte vraisemblable d'eau. Il est possible, alors, soit que la morphologie sous forme de tubes stabilise la structure et empêche le

resserrement des feuillets d'oxyde de titane, ou alors que le nombre de lacunes créées lors de l'échange ionique n'est pas suffisant pour modifier l'espace interfeuille.



**Figure 4 : Diagrammes de diffraction des rayons X des titanates (notés Na) et de leurs acides titaniques (H) correspondants, pour (a) les nanotubes, (b) les nanorubans et (c) les nanosphères.**

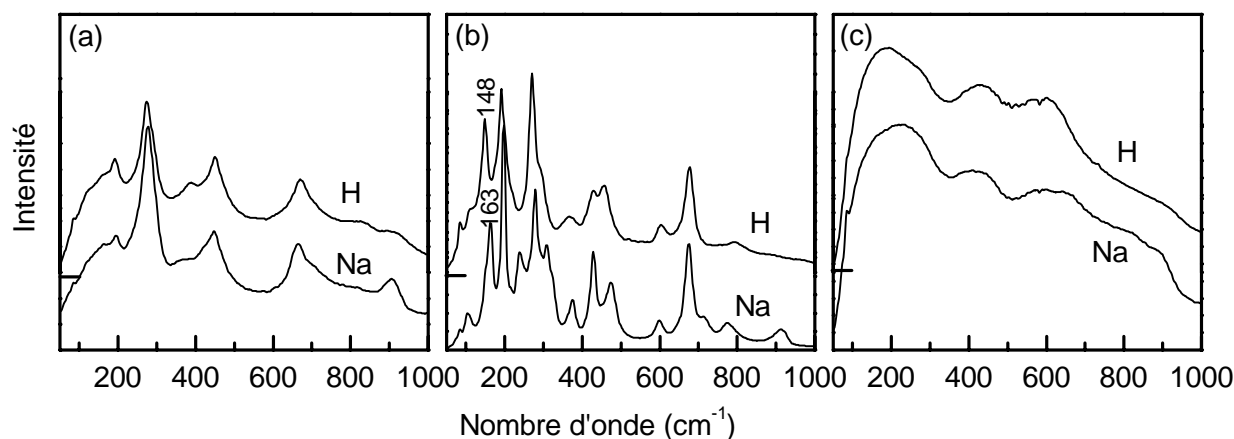
Sur les diagrammes RX des nanorubans, les positions et les intensités d'un certain nombre de raies sont modifiées (figure 4(b)). Cependant, les deux raies situées à bas  $2\theta$  des acides titaniques sont proches de celles des titanates. L'insert de la figure 4(b) présente la zone 5-15°. L'échange ionique des ions  $\text{Na}^+$  par des protons  $\text{H}^+$  engendre une diminution de l'espace interfeuille de  $d_{020} \sim 0,81 \text{ nm}$  à  $d_{020} \sim 0,78 \text{ nm}$ . De plus, la raie (002) des nanorubans, située à  $8,65^\circ$  sur le diagramme du titanate, est présente sur le diagramme de la phase échangée. La structure d'ordre 7 suivant  $c^*$  se conserve donc après l'échange ionique. Dans le chapitre précédent, nous avons mis en avant deux hypothèses qui permettent d'expliquer l'origine de la surstructure: (1) le désaccord de maille entre les deux sous-réseaux  $\text{NaOH}$  et  $\text{Ti}_2\text{O}_4$ ,<sup>6</sup> conduisant entre autres à une modulation des ions  $\text{Na}^+$  de l'espace interfeuille suivant  $c$  et (2) l'interaction entre feuillets apparaissant lorsque la distance interfeuille devient suffisamment faible ( $d_{020} \sim 0,85 \text{ nm}$ ), déformant ainsi les feuillets d'oxyde de titane suivant  $c$ . La conservation de la surstructure sur l'acide titanique dépourvu d'ions  $\text{Na}^+$  résulte de la distorsion du réseau  $\text{Ti}_2\text{O}_4$  qui peut s'expliquer par l'établissement de liaisons hydrogènes entre les oxygènes des feuillets et ceux de l'espace interfeuille. Reste à préciser si l'hydrogène se situe sur le feuillet et forme des espèces  $\text{Ti-OH}$  ou s'il est localisé sur l'oxygène des molécules d'eau de l'espace interfeuille.

Enfin, les nanosphères de titanate conservent leur caractère amorphe aux rayons X, après le traitement en solution acide.

Afin de compléter l'impact de l'échange ionique, la spectroscopie Raman a été utilisée.

### 1.2.2. Etude des feuillets par spectroscopie Raman

Après échange ionique, les 3 composés présentent des spectres Raman proches de ceux de leur titanate respectif (Figure 5). Les structures des feuillets d'oxyde de titane de type pseudo-lépidocrocite sans surstructure et avec surstructure pour les nanotubes et les nanorubans respectivement, sont par conséquent conservées après échange ionique. Les faibles variations d'intensité et de position d'un certain nombre de raies, principalement observées sur les nanorubans, sont vraisemblablement liées au changement d'environnement des feuillets d'oxyde de titane. A titre d'exemple, la raie des nanorubans de titanate située à  $163\text{ cm}^{-1}$  apparaît à une énergie plus faible sur la phase échangée :  $148\text{ cm}^{-1}$ . Cet abaissement de la fréquence de vibration résulte d'un allongement de la liaison Ti-O qui peut provenir de la formation de liaison Ti-OH.



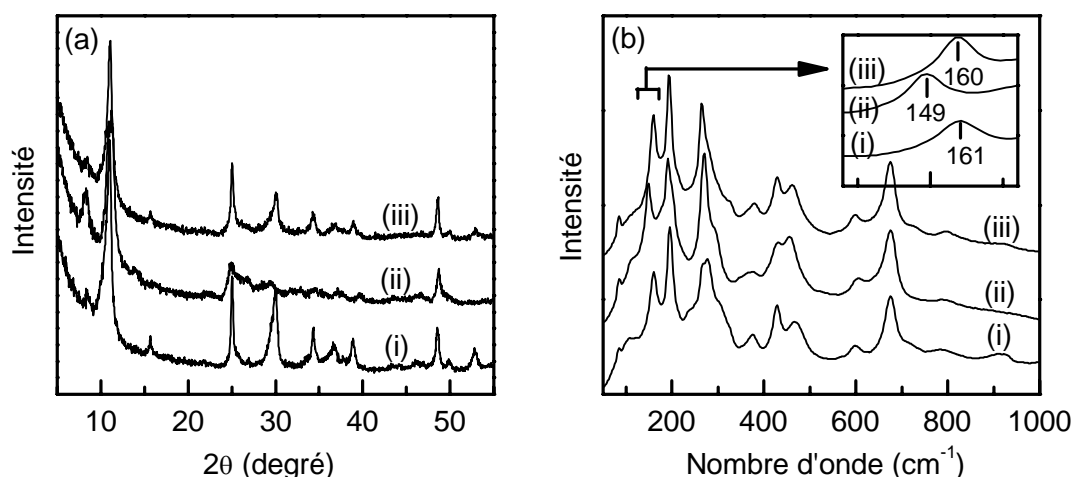
**Figure 5 : Spectroscopie Raman des titanates et de leurs acides titaniques, dans le cas (a) des nanotubes, (b) des nanorubans et (c) des nanosphères.**

Il est à noter que les raies à  $905$  et  $913\text{ cm}^{-1}$  sur les spectres des nanotubes et des nanorubans respectivement, attribuées à une vibration d'élongation d'une liaison Ti-O où l'oxygène est coordonné à un ion  $\text{Na}^+$  de l'espace interfeuillelet,<sup>5,10</sup> disparaît après le traitement acide, confirmant ainsi que l'ensemble des ions  $\text{Na}^+$  a bien été échangé.

Sur la figure 5(c), le spectre des nanosphères d'acide titanique est proche de celui du titanate dont il est issu. La structure faiblement cristallisée semble par conséquent conservée.

### 1.3. Réversibilité de l'échange ionique des rubans ( $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ )

Pour conclure sur l'échange ionique, un dernier point portant sur la réversibilité de l'échange ionique des ions  $\text{Na}^+$  par des protons  $\text{H}^+$  a été étudié sur les nanorubans. La figure 6 présente les diagrammes de diffraction des rayons X et les spectres Raman d'un titanate de type nanoruban, avant et après échange ionique des ions  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$ . La synthèse de ce titanate est décrite dans l'annexe 1. L'acide titanique obtenu est redispersé à hauteur de 1g dans 50 mL d'une solution  $\text{NaOH}$  0,5 mol.L<sup>-1</sup>, puis lavé à l'eau et séché à 70°C. La figure 6(a) montre que la structure (ii) de l'acide titanique, (iii) après redispersion en solution basique, s'apparente de nouveau (i) au titanate de départ. De plus, la figure 6(b) présente les spectres Raman des 3 échantillons. La raie à 161 cm<sup>-1</sup>, caractérisant les nanorubans de titanate, se retrouve sur l'acide titanique redispersé en solution basique (insert de la figure 6(b)).



**Figure 6 : (a) Diagrammes de diffraction des rayons X et (b) spectres Raman, d'un titanate de type nanoruban, (i) avant et (ii) après échange ionique des ions  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$  ainsi (iii) qu'après redispersion de 1g d'acide titanique dans 50 mL d'une solution basique 0,5 mol.L<sup>-1</sup> avant lavage à l'eau puis séchage.**

Ces deux analyses montrent que, pour les nanorubans, l'échange ionique en solution acide  $\text{Na}^+ \rightarrow \text{H}^+$  est réversible en solution basique  $\text{H}^+ \rightarrow \text{Na}^+$ . L'absence de raie à 913 cm<sup>-1</sup> sur l'acide titanique redispersé montre que la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  réinsérée est faible (Figure 6(b)(iii)). Il serait intéressant d'étudier aussi la réversibilité  $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$  des nanotubes.

Nous venons d'observer l'effet de l'échange ionique sur les titanates de sodium. Cette chimie douce ne modifie pas profondément la structure, ni la morphologie des titanates. Elle remplace juste les ions  $\text{Na}^+$  par des protons  $\text{H}^+$ , substitution réversible dans le cas des

nanorubans. Lors de cet échange, il est probable que les atomes d'hydrogène sont localisés sur le réseau Ti-O (i.e. hydroxylation des feuillets). Intéressons-nous maintenant à la transformation des différents acides titaniques en  $\text{TiO}_2$ , sous l'effet du traitement thermique.

## 2. Des acides titaniques aux $\text{TiO}_2$ après recuit

Avant de commencer l'étude en température des acides titaniques, une remarque s'impose concernant les nanorubans. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les nanorubans de titanate peuvent, lors du séchage à  $70^\circ\text{C}$  après le reflux et le lavage à l'eau, se transformer partiellement ou totalement sous forme de nanosphères. Dans le but d'éviter une telle transformation, un nouvel échantillon sous forme de nanorubans a été synthétisé (voir annexe 1). L'échange ionique a été réalisé juste après le reflux (sans séchage intermédiaire du titanate). Sa formulation déduite de l'ATG-MS est  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,70}$ . La quantité d'eau est par conséquent identique à celle des nanorubans de la première partie de ce chapitre. Sa surface spécifique est cependant plus élevée ( $130 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ).

### 2.1. Etude par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X *in-situ* en température est réalisée entre  $25^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  par pas de  $50^\circ\text{C}$  pour les nanotubes d'acide titanique. Le temps d'acquisition de chaque diagramme est de 1h10. Pour les composés nanorubans et nanosphères, les diagrammes sont obtenus *ex-situ*; i.e. ils sont réalisés à température ambiante après avoir effectué des recuits d'une durée de 3h. Les résultats sont rassemblés sur la figure 7.

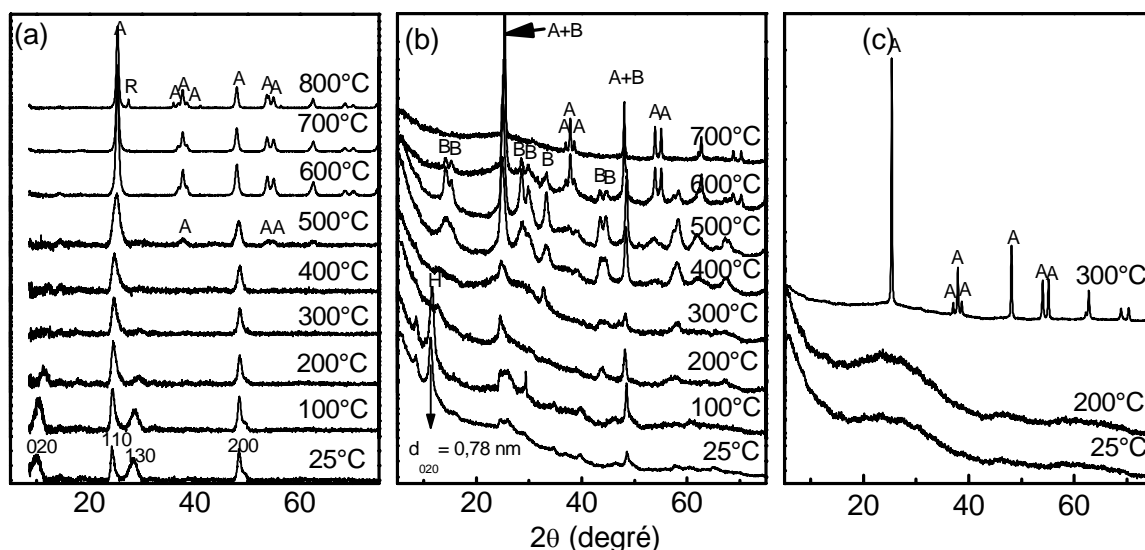


Figure 7: Diagrammes de diffraction des rayons X en température pour les (a) nanotubes, (b) nanorubans et (c) nanosphères.

Décrivons de manière distincte l'évolution en température des diagrammes de chacun des composés.

### 2.1.1. Les nanotubes

Les nanotubes d'acide titanique possèdent une distance interfeuille de  $d_{020} = 0,88 \text{ nm}$  à 25°C, repérée par la raie (020) à bas  $2\theta$ . Celle-ci, visible de 25°C à 200°C, témoigne de la conservation de la structure lamellaire. De plus, les intensités des raies (020) et (130) diminuent progressivement, et s'annulent à 300 et à 400°C. Les deux seules raies restantes sont celles indexées (110) et (200) d'après la structure de la pseudo-lépidocrocite. Nous pouvons émettre l'hypothèse que le recuit à 300-400°C effectué sur l'acide titanique sous forme de nanotubes entraîne premièrement une déstructuration partielle des feuillets d'oxyde de titane (absence de la raie (130)), et deuxièmement la transformation incomplète 2D  $\rightarrow$  3D (absence de la raie (020)). Dans cette gamme de températures, les raies clairement visibles sont aussi les raies les plus intenses de l'anatase. La spectroscopie Raman (§ 2.2.1) permettra de conclure quant à la présence éventuelle d'anatase faiblement cristallisé dès 300°C.

A 500°C, l'acide titanique se transforme en  $\text{TiO}_2$  anatase. La formation de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  n'a donc pas eu lieu, en accord avec les résultats de E. Morgado et al,<sup>2</sup> mais différents de ceux de Armstrong et al<sup>11</sup> pour des nanotubes synthétisés sous autoclave. La variété anatase est stable jusqu'à  $\sim 800^\circ\text{C}$ , température à laquelle la transformation du  $\text{TiO}_2$  anatase en  $\text{TiO}_2$  rutil s'amorce. Cette valeur de température est typique de celle rencontrée dans la littérature.<sup>12-15</sup> A noter que l'acide titanique sous forme de nanotubes peut se transformer en  $\text{TiO}_2$  anatase en solution par exfoliation (voir annexe 2).

### 2.1.2. Les nanorubans

La distance interfeuille des nanorubans, obtenue par l'intermédiaire de la raie (020), est de 0,78 nm à 25°C. A 100°C, la raie (020) devient beaucoup plus large, traduisant vraisemblablement une inhomogénéité des distances interfeuillets. L'intensité de cette raie diminue fortement à 200°C, la distance interfeuille moyenne  $d_{020}$  est alors de 0,65 nm. La transformation 2D  $\rightarrow$  3D semble s'amorcer. La raie fine (200) de l'acide titanique située à  $48,3^\circ$ , correspondant à la diffraction des plans (200) perpendiculaires à la grande direction des nanorubans, et distants de  $1/2 \times 0,37 \text{ nm}$ , reste fine quelle que soit la température de recuit. L'amorphisation partielle des nanorubans d'acide titanique vers 200°C, n'a donc pas lieu selon



le paramètre  $a$  de la pseudo-lépidocrocite (i.e. paramètre  $b$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ). A  $300^\circ\text{C}$ , la variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$  apparaît. Rappelons que, dans le cas des nanotubes, la transformation  $2\text{D} \rightarrow 3\text{D}$  se fait à une température plus élevée ( $T \sim 500^\circ\text{C}$ ). Ainsi, les nanorubans lamellaires se condensent plus facilement en un réseau 3D que les nanotubes d'acide titanique. On peut émettre l'hypothèse que la géométrie courbée des feuillets des nanotubes n'est pas propice à la formation d'un réseau 3D.

La variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$  obtenue à  $300^\circ\text{C}$  présente des raies larges. A  $400^\circ\text{C}$  et à  $500^\circ\text{C}$ , les raies de diffraction du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  s'affinent. La surface spécifique est de  $\sim 115 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  pour les deux composés recuits à  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Ainsi, l'augmentation de cristallinité n'est pas liée à la fusion entre particules de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , mais à l'augmentation de cristallinité au sein de chaque grain. La désorption complète d'eau résiduelle peut participer à cette transformation. Enfin, vers  $550\text{-}600^\circ\text{C}$ , le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  se transforme en  $\text{TiO}_2$  anatase, comme attendu d'après la littérature.<sup>16,17</sup>

### 2.1.3. Les nanosphères

A  $200^\circ\text{C}$ , les nanosphères conservent leur caractère amorphe par diffraction des rayons X. Elles se condensent en  $\text{TiO}_2$  anatase dès  $300^\circ\text{C}$  (Figure 7(c)). Les raies de diffraction sont fines traduisant une taille de cristallites élevée comparée, par exemple, aux cristallites d'anatase obtenues par calcination des nanotubes entre  $600^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . D'après la relation de Debye-Scherrer, la taille de ces cristallites de nanosphères recuites à  $300^\circ\text{C}$  est de l'ordre de 40 nm suivant les directions  $[101]$  et  $[200]$ , contre 13 nm pour l'anatase obtenu par recuit des nanotubes à  $600^\circ\text{C}$ .

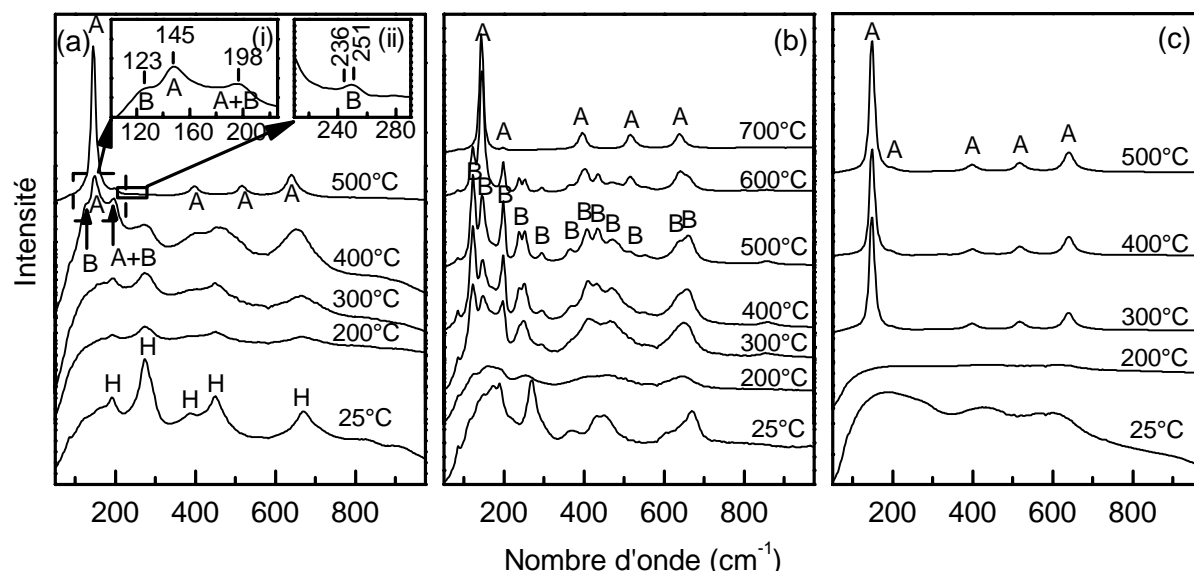
En résumé, les 3 morphologies présentent des évolutions très différentes sous recuit. Les nanotubes d'acide titanique se transforment en anatase à une température plus élevée de l'ordre de  $500^\circ\text{C}$  et les nanorubans passent par une phase intermédiaire de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  à partir de  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $\sim 550^\circ\text{C}$ . Les nanosphères se transforment en  $\text{TiO}_2$  anatase dès  $300^\circ\text{C}$ . La taille des cristallites est plus élevée ( $\sim 40 \text{ nm}$ ) que celle des cristallites d'anatase obtenues à partir des nanotubes recuit à  $600^\circ\text{C}$ . Cependant, elle demeure en-deçà du diamètre des grains des titanates dont elles sont issues ( $\sim 200 \text{ nm}$ ). La différence de comportement entre les deux structures lamellaires de type pseudo-lépidocrocite peut revêtir différentes origines (morphologie, taille des cristallites, ou structure avec ou non surstructure suivant  $c^*$ ).

L'étude suivante par spectroscopie Raman est réalisée afin de s'attarder sur la transformation acide titanique/ $\text{TiO}_2$  et plus précisément sur la stabilité des feuillets avec la température.

## 2.2. Etude par spectroscopie Raman

Afin d'expliquer l'origine des deux variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  après recuit respectivement des nanotubes et des nanorubans d'acide titanique, la spectroscopie Raman a été utilisée sur les acides titaniques recuits entre  $100^\circ\text{C}$  et  $700^\circ\text{C}$ . Alors que la diffraction des rayons X en température renseigne principalement sur la distance interfeuille, la spectroscopie Raman sonde, entre  $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , les modes de vibration Ti-O des feuillets d'oxyde de titane des composés lamellaires et des variétés 3D de  $\text{TiO}_2$ .

Les échantillons sont chauffés avec une rampe en température telle que la température en plateau soit atteinte en 2 heures suivie d'un plateau en température en 3 heures puis d'une descente en température pendant deux heures. Les spectres Raman des 3 composés sont rassemblés sur la figure 8.



**Figure 8 : Spectres d'acide titanique de type pseudo-lépidocrocite recuit entre  $100$  et  $700^\circ\text{C}$  pour (a) les nanotubes, (b) les nanorubans, (c) les nanosphères.**

### 2.2.1. Les nanotubes

Les modes de vibration des nanotubes d'acide titanique, figure 8(a), sont présents après calcination à  $200^\circ\text{C}$  et à  $300^\circ\text{C}$ . Ainsi, l'information supplémentaire qu'apporte la spectroscopie et que n'apportait pas la diffraction des rayons X, est que la structure des feuillets de type pseudo-lépidocrocite est conservée jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . Cependant, les intensités des modes sont masquées par un fond continu, témoin probable de défauts créés par le recuit. A la signature spectrale de la pseudo-lépidocrocite s'ajoute, à  $400^\circ\text{C}$ , les variétés anatase et

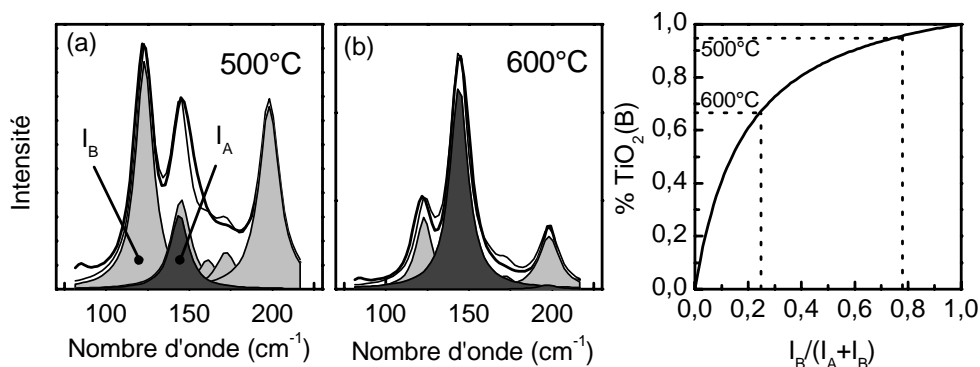
TiO<sub>2</sub>(B). Le mode principal  $E_g$  de l'anatase est situé à 145 cm<sup>-1</sup>.<sup>18</sup> Les deux modes principaux du TiO<sub>2</sub>(B) sont situés à 123 et 198 cm<sup>-1</sup> (Insert (i) de la figure 8(a)).<sup>19</sup> Comme le diagramme de diffraction des rayons X ne présente pas de trace ni d'anatase, ni de TiO<sub>2</sub>(B) à cette température (400°C), la proportion de ces deux variétés est vraisemblablement très faible. A 500°C, l'acide titanique lamellaire disparaît pour laisser place à la variété TiO<sub>2</sub> anatase. Une analyse attentive du spectre, présentée sur l'insert (ii), révèle par l'intermédiaire des raies à 236 et 251 cm<sup>-1</sup>, la présence en faible quantité de TiO<sub>2</sub>(B). Le TiO<sub>2</sub>(B) formé à 400°C est, par conséquent, présent à 500°C, ce qui est cohérent avec la littérature où la température de transformation du TiO<sub>2</sub>(B) en anatase est comprise entre 550 et 600°C.<sup>16,17</sup>

En résumé, la majeure partie de l'acide titanique se transforme en un réseau 3D de type anatase vers 500°C. Une faible proportion de l'acide titanique, dont l'origine sera explicitée au § 2.4.2, se condense en anatase et en TiO<sub>2</sub>(B) dès 400°C.

### 2.2.2. Les nanorubans

La figure 8(b) présente les spectres des nanorubans. Les modes de vibration caractéristiques de l'acide titanique disparaissent à 200°C. Sous forme de nanorubans, la stabilité des feuillets est donc très réduite. A cette température, les modes très larges et le fond continu de forte intensité ne permettent pas d'identifier la structure. A 300°C, la variété TiO<sub>2</sub>(B) apparaît, repérable notamment par son mode de vibration caractéristique à 123 cm<sup>-1</sup>.<sup>19</sup> Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par diffraction des rayons X. A 400 et 500°C, les raies du TiO<sub>2</sub>(B) s'affinent en raison de l'augmentation de la cristallinité. A 600°C, la transformation TiO<sub>2</sub>(B) → TiO<sub>2</sub> anatase s'amorce. D'après la méthode que nous verrons au chapitre IV, le rapport TiO<sub>2</sub>(B) / anatase est de 95% à 500°C (Figures 9(a,c)), contre 66% lorsque le recuit est effectué à 600°C (Figures 9(b,c)). Ainsi, à 600°C, 29% du TiO<sub>2</sub>(B) s'est transformé en TiO<sub>2</sub> anatase. A 700°C, la totalité du TiO<sub>2</sub>(B) s'est transformée en anatase.

En résumé, alors que les nanotubes et les nanorubans d'acide titanique présentent tous deux des feuillets de type pseudo-lépidocrocite, les feuillets des nanotubes sont stables jusqu'à 400°C, alors que ceux des nanorubans se transforment dès 200°C. La morphologie des feuillets, incurvée ou non, peut être à l'origine d'une telle différence.



**Figure 9 : Spectres Raman des nanorubans de  $\text{TiO}_2$  obtenus après recuit à (a) 500°C et (b) 600°C. La figure (c) permet, suivant l'aire des pics  $I_A$  et  $I_B$ , d'estimer le pourcentage de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  des deux composés. La méthode pour obtenir la courbe d'étalonnage sera décrite au chapitre IV.**

### 2.2.3. Les nanosphères

A 200°C, le spectre Raman des nanosphères est exempt de modes de vibration (Figure 8(c)). L'ordre à courte distance semble donc avoir disparu. Cet oxyde de titane hydraté se transforme en  $\text{TiO}_2$  anatase à 300°C, confirmant les résultats découlant des diagrammes de diffraction des rayons X.

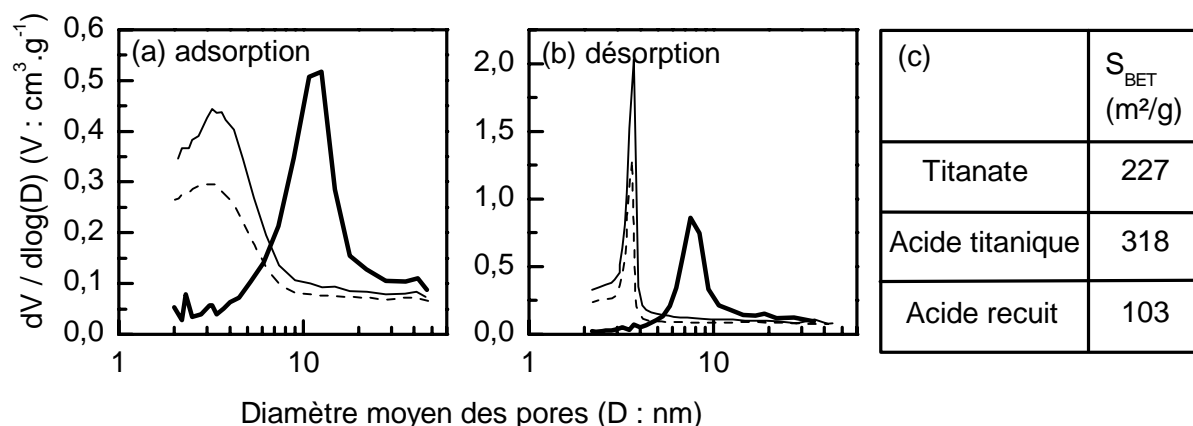
Nous venons d'axer notre étude sur l'aspect structural des acides titaniques recuits. Intéressons-nous maintenant à l'évolution des morphologies au cours du recuit pour les deux composés lamellaires.

## 2.3. Etude morphologique

### 2.3.1. Les nanotubes

La figure 10 présente les résultats BJH et BET du titanate sous forme de nanotubes et de l'acide titanique avant et après recuit à 500°C. Que ce soit en adsorption, figure 10(a), ou en désorption, figure 10(b), la distribution de la taille de pores de l'acide titanique, calculée par la méthode BJH, est semblable à celle du titanate. Des pores de 2 à 8 nm caractérisent les deux composés, et montrent que l'acide titanique a gardé sa morphologie tubulaire. Sa surface spécifique, déduite par la méthode BET, est de 318 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> contre 227 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour le titanate de sodium (Figure 10(c)). Cette augmentation est liée, d'une part, à la masse molaire plus faible de l'acide titanique ( $M \sim 95 \text{ g.mol}^{-1}$  contre  $M \sim 109 \text{ g.mol}^{-1}$  pour le titanate), et d'autre part, vraisemblablement à la diminution légère de la taille des cristallites. L'augmentation de la

surface spécifique permet d'expliquer aussi la porosité accrue entre 2 et 8 nm de l'acide titanique par rapport à celle du titanate.

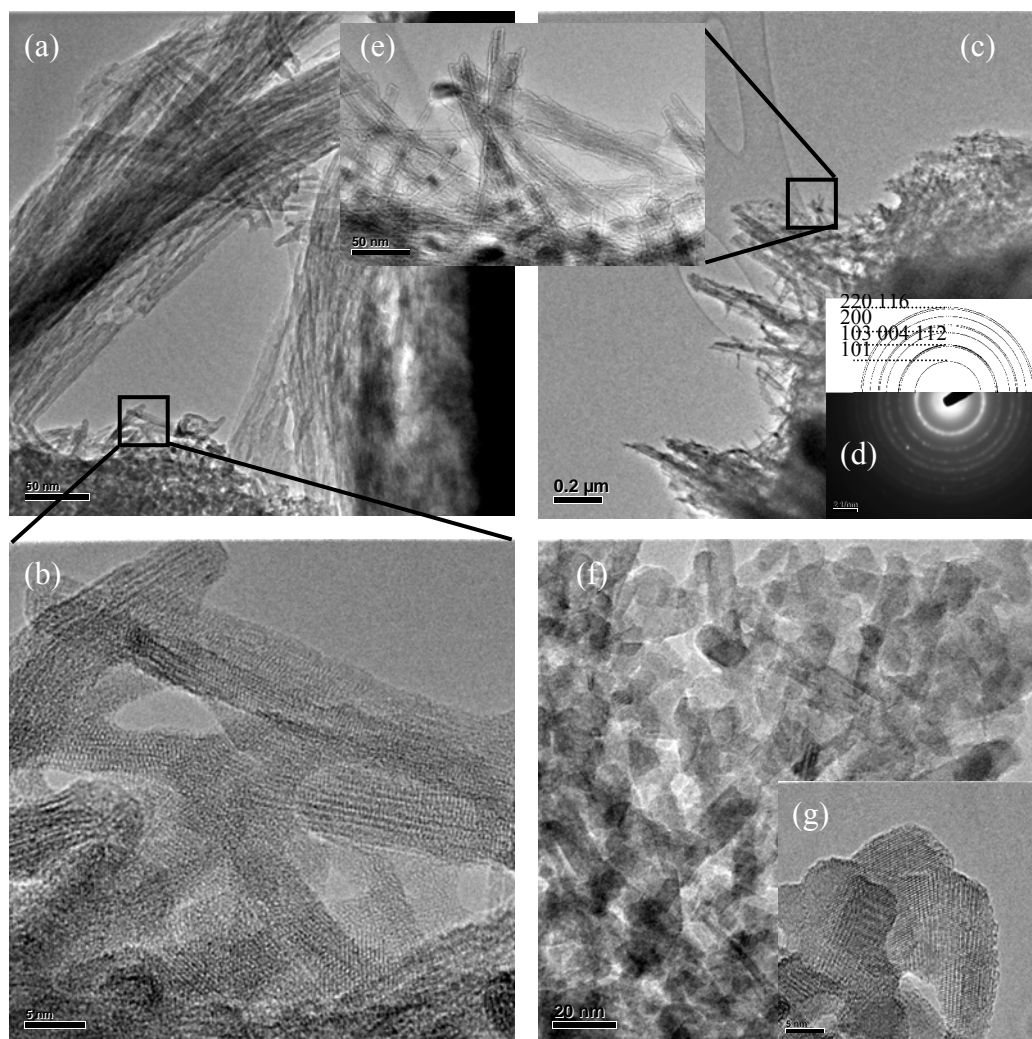


**Figure 10 : Distribution de la taille des pores obtenue par la méthode BJH en (a) adsorption et (b) désorption, pour le titanate (en pointillé), pour l'acide titanique (trait plein fin) et pour l'acide titanique recuit à 500°C (trait plein épais). (c) Surfaces spécifiques BET des 3 composés.**

L'acide titanique recuit à 500°C pendant 3h, de variété anatase, représenté en traits épais sur les figures 10 (a,b), affiche une distribution de taille de pores profondément différente par rapport aux composés lamellaires. La disparition de l'intensité BJH entre 2 et 8 nm, traduit une perte de la porosité interne et par conséquent une perte de la morphologie tubulaire. Le pic vers 10 nm est lié à une porosité externe (i.e. entre particules d'anatase). La surface spécifique a diminué de manière importante ( $S_{BET} = 103 m^2.g^{-1}$ ). Un calcul simple montre que si l'acide titanique recuit à 500°C n'avait pas perdu sa morphologie en tube, sa surface spécifique aurait été de  $\sim 318 \times 95 / 79,9 = 378 m^2.g^{-1}$ .

La figure 11 présente les analyses par microscopie électronique à transmission réalisées sur l'acide titanique (a,b) avant et (c à g) après recuit à 500°C pendant 3h. Il semblerait ainsi que l'acide titanique ne présente pas (ou plus) de morphologie tubulaire (Figures 11(a,b)). Ces résultats diffèrent des conclusions BJH où la porosité importante entre 2 et 8 nm était une preuve de la conservation de sa morphologie tubulaire. Afin d'expliquer cette divergence, on peut émettre l'hypothèse que le faisceau électronique modifie l'aspect de l'acide en déroulant celui-ci par déshydratation. Les images de microscopie des figures 11(c,e,f) ne permettent pas d'identifier clairement la morphologie des particules d'acide titanique recuit à 500°C. Les particules de l'image (e) s'apparentent plutôt à des rubans, difficilement différenciables des tubes à cette échelle, tandis qu'elles ressemblent, d'après

l'image (g), davantage à des plaquettes. Le cliché de diffraction électronique par sélection d'aire montre des anneaux de Debye caractéristiques de poudres nanocristallines. La partie supérieure de (d) correspond à la simulation du cliché de la variété  $\text{TiO}_2$  anatase. L'accord entre la simulation et le cliché expérimental permet de confirmer la variété  $\text{TiO}_2$  anatase de l'acide titanique recuit à  $500^\circ\text{C}$ .

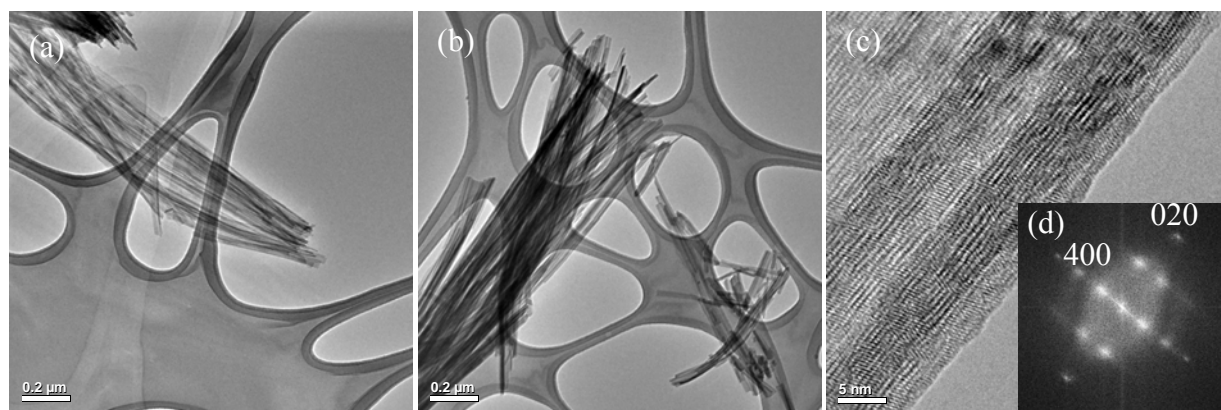


**Figure 11 : Images de microscopie électronique à transmission (a-b) des nanotubes d'acide titanique avant traitement thermique, (c-g) après recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h.**

En résumé, la morphologie tubulaire des titanates semble être conservée après échange ionique d'après la méthode BJH. Ces résultats ne sont, cependant, pas confortés par la microscopie MET. Il est possible que la morphologie de ces particules évolue sous le faisceau électronique et sous vide secondaire. Après recuit à  $500^\circ\text{C}$ , les cristallites ne présentent plus de porosité interne et s'apparentent à des plaquettes ou à des rubans de  $\text{TiO}_2$  anatase, résultats en accord avec les travaux de E. Morgado et al.<sup>2</sup>

### 2.3.2. Les nanorubans

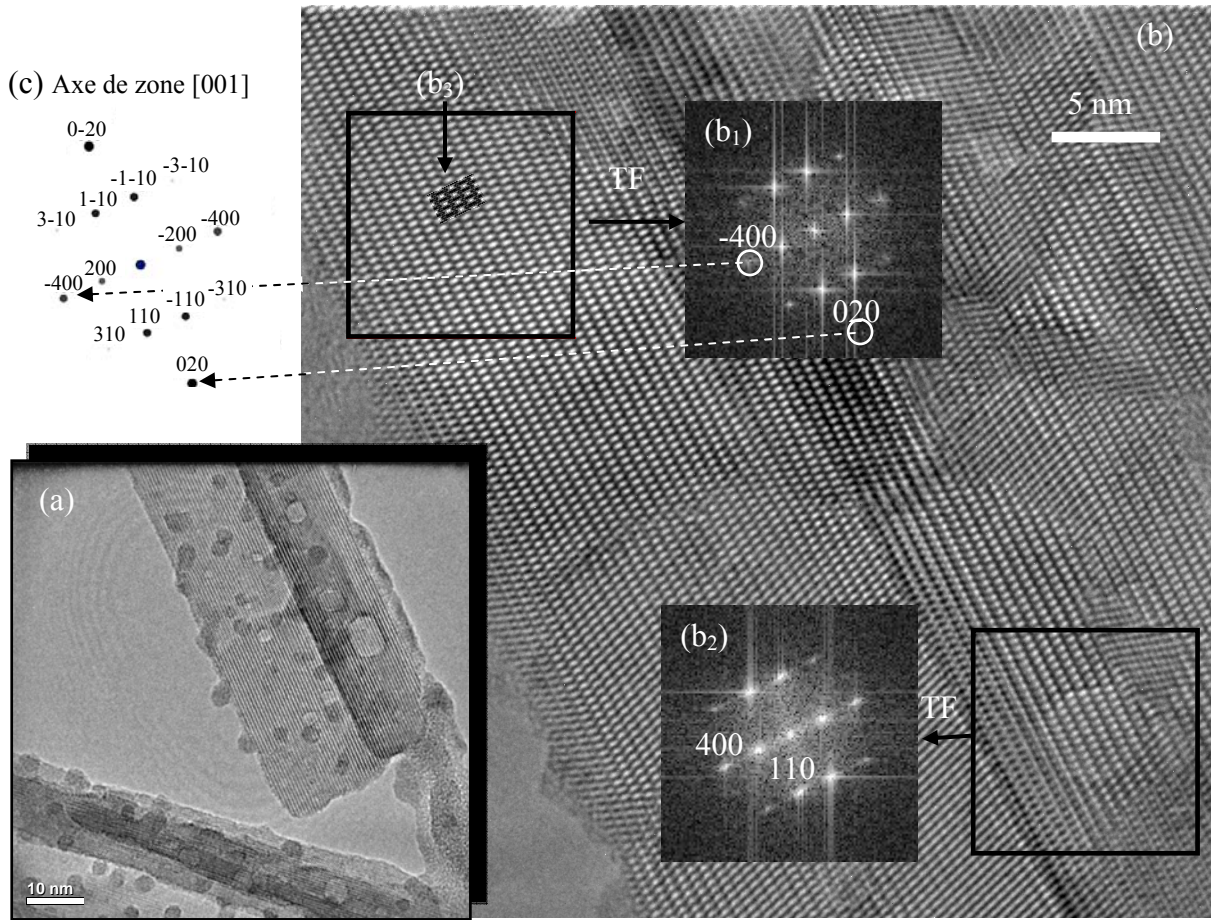
La figure 12 présente les images de microscopie électronique à transmission. Les particules sont des nanorubans de 0,5 à quelques micromètres de long (Figures 12(a,b)). Leur largeur est comprise entre 30 et 50 nm. La figure 12(c) présente une image haute résolution d'un bord de ruban. La transformée de Fourier de cette image, figure 12(d), présente un certain nombre de taches de diffraction. Contrairement aux titanates nanorubans, ces taches ne peuvent être indexées avec la structure de type pseudo-lépidocrocite. Elles peuvent l'être, cependant, avec le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  d'axe de zone  $c^*$ . Ce résultat, à première vue surprenant, peut s'expliquer en se souvenant, premièrement, que la transformation de l'acide titanique en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a lieu à une température relativement basse (250-300°C) à pression atmosphérique, et deuxièmement que, dans la chambre d'analyse du microscope, la pression est faible conduisant une partie des molécules d'eau à s'évaporer. Il est ainsi probable que la désorption de ces molécules amorce la transformation de l'acide titanique en une structure proche de celle du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  d'axe de zone  $c^*$ .



**Figure 12 : Images de microscopie électronique à transmission (a-b) à faible grandissement, (c) à fort grandissement. (d) Transformée de Fourier de (c). Les indices sont ceux de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .**

Afin de confirmer l'orientation des cristallites de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  suivant l'axe de zone  $c^*$ , réalisons les mêmes observations sur l'acide titanique recuit à 500°C pendant 3h. La figure 13 présente les images de microscopie de ce composé. La morphologie sous forme de nanorubans est conservée. De nombreuses particules circulaires de diamètre 2-3 nm sont observées sur la figure 13(a). Leur identification n'a pas été possible, malgré des images de très bonne qualité (Figure 13(b)). Elles pourraient résulter de pollution de la surface du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  par du carbone amorphe provenant de la membrane ou d'une transformation partielle en anatase dans le bulk.





**Figure 13 : Images de microscopie électronique à transmission réalisée sur les nanorubans d'acide titanique recuit à 500°C (a) à faible grandissement, (b) à fort grandissement. (b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub>) Transformées de Fourier de zones localisées. Les indices se réfèrent aux plans du TiO<sub>2</sub>(B). (b<sub>3</sub>) Image simulée du TiO<sub>2</sub>(B) d'axe de zone  $c^*$  (Épaisseur : 5 nm, def : -80nm). (c) Cliché de diffraction simulé du TiO<sub>2</sub>(B) d'axe de zone  $c^*$  en prenant arbitrairement une épaisseur de 8 nm.**

Les transformées de Fourier localisées, Figures (b<sub>1</sub>) et (b<sub>2</sub>), présentent, en cohérence avec la simulation présentée figure 13(c), des taches de diffraction caractéristiques du TiO<sub>2</sub>(B) d'axe de zone  $c^*$ . L'image simulée en (b<sub>3</sub>) selon  $c^*$  permet d'estimer l'épaisseur de la cristallite à 6 nm. Il est à noter que cette faible dimension engendre une augmentation du gap de  $\Delta E_g \sim 0,1-0,3$  eV (Annexe 3,  $E_g \sim 3,32$  eV). L'hypothèse selon laquelle l'acide titanique de type pseudo-lépidocrocite se transforme dans l'enceinte du microscope en une structure proche de celle du TiO<sub>2</sub>(B) est ainsi confirmée.

Toutes les cristallites de TiO<sub>2</sub>(B) observée par microscopie ont un axe de zone suivant  $c^*$ . Cette orientation est surprenante d'après le schéma de transformation proposé par Peng et al <sup>6</sup> où l'axe de zone attendu serait suivant  $a^*$  (Figure 14). Il paraît, en effet, difficilement concevable que les rubans de pseudo-lépidocrocite aient une largeur suivant  $c$  inférieure à



l'épaisseur suivant *b*. A l'heure actuelle, aucun autre mécanisme de transformation de la pseudo-lépidocrocite en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  n'a été proposé.

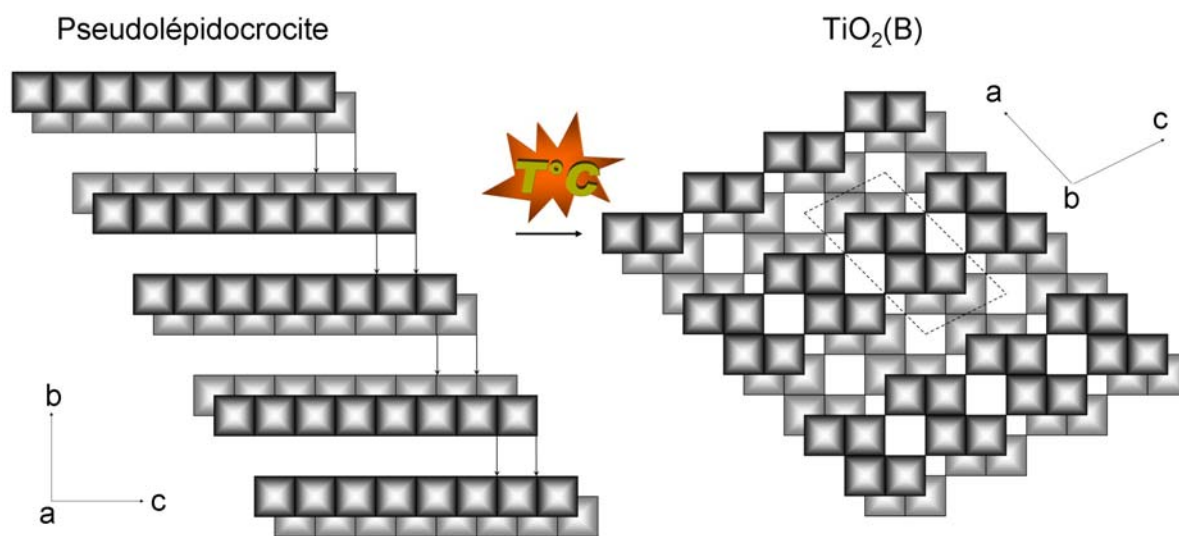


Figure 14 : Transformation de la pseudo-lépidocrocite (à gauche) en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  d'après Peng et al.<sup>6</sup>

## 2.4. Cas des semi-nanotubes

### 2.4.1. Caractérisation

Nous avons observé, aux § 2.1 et 2.2, que les titanates de sodium sous forme de nanotubes et de nanorubans se transforment, respectivement, en  $\text{TiO}_2$  anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Qu'en est-il alors des titanates intermédiaires, c'est-à-dire des semi-nanotubes?

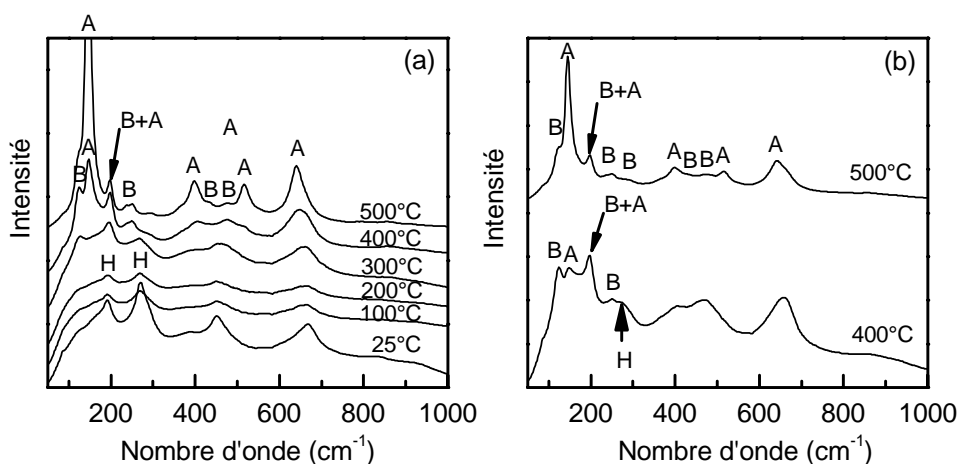
Pour le savoir, réalisons un échange ionique en solution acide  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  sur les titanates (4) et (5) dont les synthèses sont décrites au chapitre II § 1.1.1. Ces composés s'apparentent à des nanotubes à parois épaisses ou à des semi-nanotubes d'après les résultats du chapitre II § 1.3.1. La figure 15 représente les spectres Raman des acides titaniques recuits à différentes températures.<sup>i</sup> L'acide titanique (4) est recuit de  $25^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$  (Figure 15(a)). Comme, en-dessous de  $400^\circ\text{C}$ , les spectres Raman des échantillons (4) et (5) sont identiques, seuls les spectres des recuits à  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$  sont exposés pour le composé (5) (Figure 15 (b)).

Sur la figure 15(a), la signature du spectre Raman à  $25^\circ\text{C}$  est typique de la pseudo-lépidocrocite sans surstructure. A  $100^\circ\text{C}$  et  $200^\circ\text{C}$ , les raies principales de l'acide titanique sont conservées, comme dans le cas de l'acide titanique sous forme de nanotubes. A  $300^\circ\text{C}$ , la variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$  apparaît discrètement par l'intermédiaire de sa raie principale à  $123 \text{ cm}^{-1}$ .

<sup>i</sup> Tous les recuits sont décomposés ainsi : 2h de montée en température, 3h de plateau, 2h de descente.

Cette température, pour laquelle une partie de l'acide titanique se transforme en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , est identique à la température de transformation  $\text{acide} \rightarrow \text{TiO}_2(\text{B})$  pour les nanorubans. Une large bosse vers  $273 \text{ cm}^{-1}$  témoigne de la présence d'acide titanique lamellaire. A  $400^\circ\text{C}$ , la variété  $\text{TiO}_2$  anatase apparaît, visible notamment par sa raie principale à  $145 \text{ cm}^{-1}$ . Elle coexiste avec celles de l'acide titanique et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . A  $500^\circ\text{C}$ , l'acide titanique résiduel disparaît et la variété anatase devient majoritaire par rapport au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Les spectres du composé (5) (Figure 15(b)) présentent les mêmes caractéristiques que ceux du composé (4) : coexistence des variétés acide, anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  à  $400^\circ\text{C}$ , et anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  seulement, à  $500^\circ\text{C}$ . La proportion de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est, pour le composé (5), supérieure à celle du composé (4) pour les deux températures.



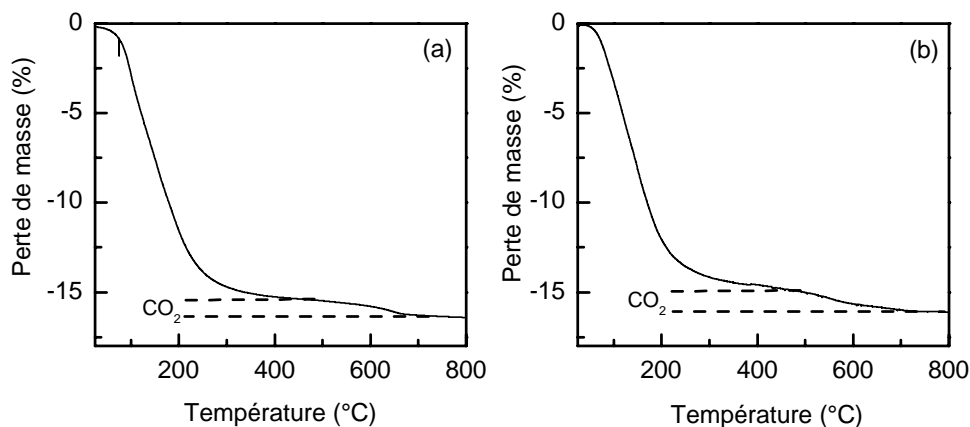
**Figure 15 : Spectres Raman réalisés sur les titanates sous forme de semi-nanotubes après échange ionique et recuit. (a) Evolution thermique de l'échantillon (4), (b) sélection de températures pour l'échantillon (5).**

## 2.4.2. Discussion

La transformation de l'acide titanique lamellaire, sous forme de semi-nanotubes, peut être décomposée en deux étapes. Une partie de l'acide titanique se transforme dès  $300^\circ\text{C}$  en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , température identique à la transformation des nanorubans en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ; l'autre partie en  $\text{TiO}_2$  anatase vers  $500^\circ\text{C}$ , température identique à la transformation des nanotubes en  $\text{TiO}_2$  anatase. Ainsi, le rapport  $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatase}$  est probablement lié au rayon de courbure des titanates précurseurs. Pour un rayon  $<2 \text{ nm}$  (cas des nanotubes), le rapport  $\text{TiO}_2(\text{B})/\text{anatase}$  est proche de zéro. Pour un rayon infini (cas des nanorubans), le rapport est très élevé.

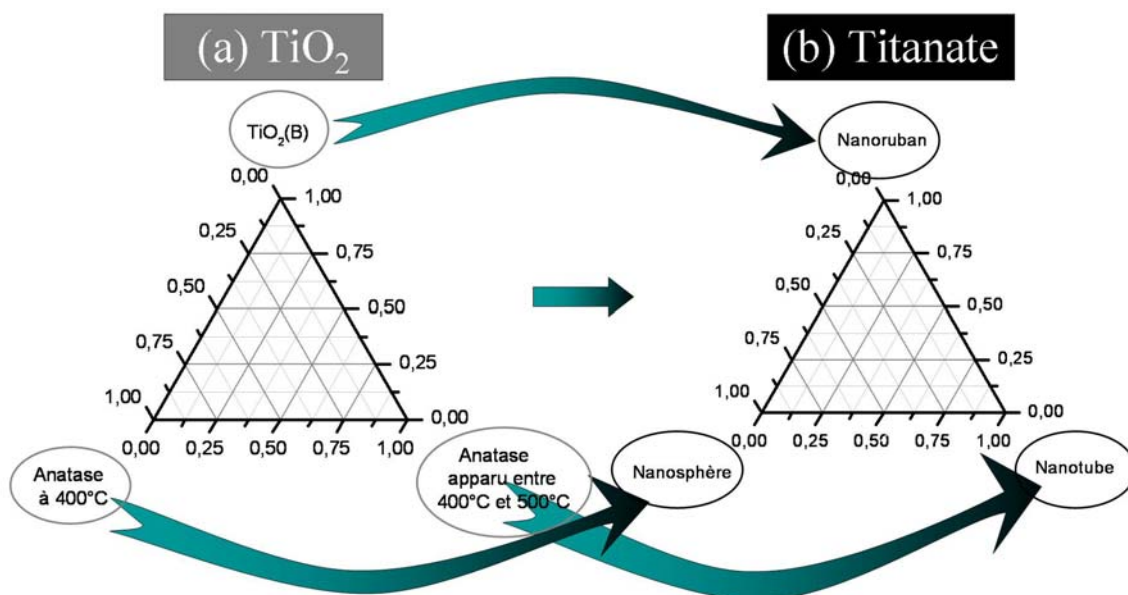
On remarque, cependant, que les spectres à  $400^\circ\text{C}$  présentent la variété anatase. Elle peut être attribuée à la présence de nanosphères dont la transformation en anatase a lieu vers  $300^\circ\text{C}$

lorsque les grains sont de l'ordre de 200 nm. Pour s'en convaincre, les ATG des deux échantillons ont été réalisés (Figure 16). Comme nous l'avons vu au chapitre II § 2, la perte de masse après 500°C est attribuée à la désorption de CO<sub>2</sub>. Ces groupements trahissent ainsi la présence de nanosphères.



**Figure 16 : ATG des semi-nanotubes de titanates pour (a) l'échantillon (4) et (b) l'échantillon (5).**

De ces observations, nous pouvons corréler les morphologies des titanates de sodium aux proportions de TiO<sub>2</sub> anatase et TiO<sub>2</sub>(B) selon les diagrammes ternaires de la figure 17.



**Figure 17 : Relation entre (a) le diagramme ternaire morphologique des titanates et (b) le diagramme ternaire des variétés de TiO<sub>2</sub> après échange ionique et recuit.**

L'obtention des rapports %TiO<sub>2</sub>(B) / %anatase à 400°C et à 500°C doit ainsi permettre de remonter au diagramme morphologique de chaque titanate. Cette étude sera réalisée au chapitre suivant en déterminant le rapport %TiO<sub>2</sub>(B) / %anatase par spectroscopie Raman.

## Conclusion du chapitre III

Dans ce chapitre, la transformation des titanates de sodium en  $\text{TiO}_2$ , en deux étapes, a été décrite.

Dans un premier temps, le traitement des titanates en milieu acide ( $\text{HNO}_3$  0,1 mol.L<sup>-1</sup>) et à température ambiante a été étudié. Il conduit, après lavage à l'eau et séchage à 70°C, à des composés appelés *acides titaniques*. L'analyse des formulations montre que les ions  $\text{Na}^+$  ont été échangés par des protons  $\text{H}^+$  qui se lient ensuite aux molécules d'eau ou au réseau Ti-O pour former des groupements hydroxonium ou hydroxyl (Ti-OH). L'échange ionique ne modifie, de façon notable, ni la structure des composés, ni leur morphologie. L'empreinte de la déformation du réseau TiO (surstructure) est conservée lors de l'échange en milieu acide car malgré l'hydroxylation probable de ce dernier (formation de Ti-OH), il n'y a pas de relaxation complète des feuilletts. La réversibilité de l'échange ionique  $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$  est possible pour les nanorubans, grâce à la structure ouverte de la pseudo-lépidocrocite.

Dans un second temps, la transformation, après recuit, des acides titaniques en dioxydes de titane a été étudiée pour l'ensemble des morphologies. Les nanotubes se transforment en  $\text{TiO}_2$  anatase vers 500°C dont les cristallites s'apparentent à des rubans/plaquettes. Les nanorubans se condensent en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dès 300°C. La morphologie est conservée. La taille des cristallites augmente jusqu'à 500°C sans diminution de la surface spécifique. Entre 500 et 600°C, le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  amorce sa transformation en anatase. Les semi-nanotubes, de cristallinité intermédiaire entre les nanotubes et les nanorubans, se transforment en un mélange de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et  $\text{TiO}_2$  anatase. De ces observations, peut être avancée l'hypothèse selon laquelle la proportion de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est liée au rayon de courbure des acides lamellaires. Enfin, les nanosphères se condensent en  $\text{TiO}_2$  anatase vers 300°C lorsque les grains sont de l'ordre de 200 nm. La présence d'anatase dans les composés recuits à 400°C peut, par conséquent, être attribuée à l'existence de ces nanosphères.

Ces résultats sont intéressants car ils permettent, pour la première fois, d'expliquer l'origine du mélange des variétés  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et anatase dans les composés recuits. La quantification du rapport  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /anatase apparaît très utile, et constitue l'objet du chapitre suivant.

## **Annexe 1 : Synthèses des titanates, des acides titaniques et des dioxydes de titane.**

### § 1.1. :

Les nanotubes et les nanorubans de titanate correspondent aux composés 1 et 8 décrits dans le chapitre 2, § 1.2.1., voir tableau 1.

La synthèse des nanosphères est détaillée dans le chapitre II, § 2.1.1., échantillon "*d*".

### § 1.3. :

Le titanate de type nanoruban a été synthétisé à reflux en mélangeant 4g d'oxyde de titane hydraté amorphe dans 120 mL d'une solution NaOH (12 mol.L<sup>-1</sup>). La suspension est soumise à une agitation vigoureuse avec un barreau de 7 cm pendant 6 jours. Après reflux, la suspension est lavée à l'eau. Elle est ensuite mélangée à de l'acide nitrique faiblement concentrée de sorte que le pH de la suspension soit d'environ 7. Enfin, la suspension est filtrée sous vide et séchée à 70°C.

### § 2 :

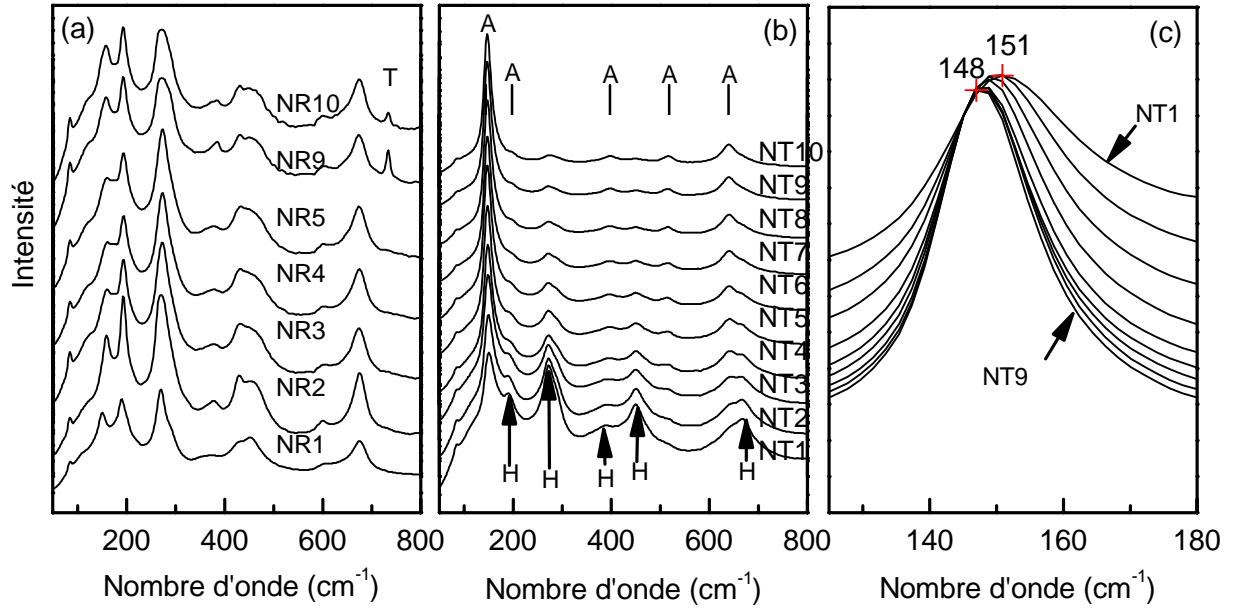
Le titanate de type nanoruban a été synthétisé à reflux en mélangeant 2g d'oxyde de titane hydraté amorphe dans 120 mL d'une solution NaOH (12 mol.L<sup>-1</sup>). La suspension est soumise à une agitation vigoureuse avec un barreau de 7 cm pendant 7 jours. Après reflux, la suspension est lavée à l'eau. Elle est ensuite mélangée à de l'acide nitrique faiblement concentrée de sorte que le pH de la suspension soit d'environ 2. Enfin, la suspension est lavée à l'eau (tel que le pH du surnageant soit >6) et séchée à 70°C.

## Annexe 2: Transformation en solution des nanotubes d'acide titanique en $\text{TiO}_2$ anatase.

Le paragraphe 2 a montré que la condensation des acides titaniques lamellaires en  $\text{TiO}_2$  est possible via un traitement thermique entre 400 et 500°C. Cette transformation, dans le cas des nanotubes, n'est pas suffisamment douce pour générer des nanotubes de  $\text{TiO}_2$ . Est-il possible alors de deshydroxyler les acides titaniques en solution afin de conserver leur morphologie?

Pour le savoir, procédons de la manière suivante. Deux expériences ont été menées, l'une utilisant comme acide titanique des nanotubes à parois assez épaisses ( $\sim 5$  nm) et notés **NT**, l'autre utilisant des nanorubans notés **NR**. Dispersions 1g de chaque acide titanique (**NT** ou **NR**) dans 50 mL d'eau. La suspension est soumise à agitation pendant 15 min, suivie d'un bain à ultra-son pendant quelques secondes puis à nouveau agitation pendant 15 min. Finalement, la suspension est placée à l'étuve à 70°C jusqu'à évaporation complète du solvant. Les composés sont récupérés et baptisés **NT-*i*** et **NR-*i*** pour respectivement les acides titaniques initialement sous forme de nanotubes (**NT**) et de nanorubans (**NR**). Le cycle de dispersion/agitation/évaporation est réalisé plusieurs fois et conduit aux composés nommés **NT-*i*** et **NR-*i*** avec *i* correspondant aux nombre de cycles. La figure 18 présente les spectres Raman des composés pour un nombre de cycle *i* compris entre 1 et 14.

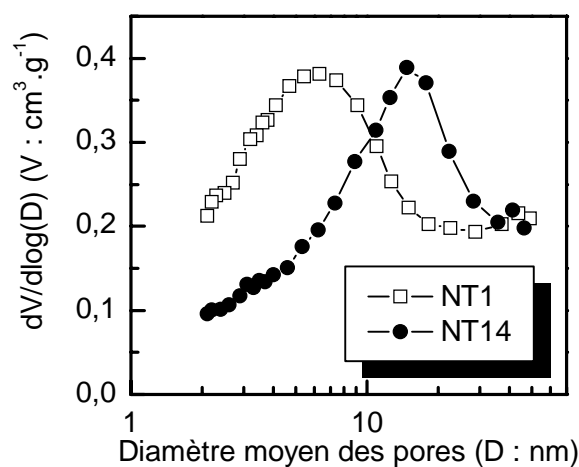
Les spectres Raman des **NR-*i*** sont inchangés pour *i* variant de 1 à 14 (Figure 18(a)). Les nanorubans ne semblent donc pas se transformer. A l'inverse, il apparait, sur la figure 18(b), que les nanotubes lamellaires se transforment progressivement en  $\text{TiO}_2$  anatase à mesure que le nombre de cycle augmente.



**Figure 18: Spectres Raman de (a) NR-i et (b) NT-i . La lettre "i" se réfère aux nombres de cycle de dispersion / agitation / évaporation. NR et NT renvoient aux nanorubans et aux nanotubes. Les raies de vibration de l'anatase sont repérées par la lettre "A". La raie "T" est liée à la présence de téflon. (c) Spectres Raman de NT-i entre 125 et 180 cm<sup>-1</sup> normalisés par rapport à la raie principale E<sub>g</sub> de l'anatase.**

D'après la littérature, la position de la raie E<sub>g</sub> de l'anatase pour des grandes tailles de cristallites varie entre 142 et 144 cm<sup>-1</sup>.<sup>20-24</sup> La raie E<sub>g</sub> présentée sur la figure 18(c) se décale de 151 cm<sup>-1</sup> à 148 cm<sup>-1</sup> entre NT-1 et NT-9. Deux facteurs, que sont la taille et la stoechiométrie, sont responsables du décalage et de l'élargissement de la raie E<sub>g</sub> dans le cas du TiO<sub>2</sub> anatase. La sous-stoechiométrie, lorsqu'elle n'est pas dans des proportions trop grandes, n'aurait pas d'effet sur la position de E<sub>g</sub> mais sur la largeur à mi-hauteur de cette bande.<sup>25, 26</sup> A l'inverse, la diminution de la taille des cristallites entraîne, à la fois, un décalage de quelques cm<sup>-1</sup> vers les énergies plus hautes de la vibration E<sub>g</sub>, ainsi qu'un élargissement de cette raie. Le confinement dimensionnel semble être à l'origine de ce phénomène.<sup>27</sup> Lorsque les dimensions des cristallites diminuent, les phonons à q ≠ 0, contribuent alors au spectre Raman. La courbure du mode E<sub>g</sub> de l'anatase sur le diagramme de dispersion d'énergie des phonons en Γ, est positive ( $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} > 0$ ) et entraîne ainsi une légère augmentation de l'énergie des phonons et par conséquent un décalage vers les énergies plus élevées du mode principal de l'anatase. D'après le modèle de Ivanda et al.<sup>28</sup> et en prenant les courbes de dispersion données par Traylor,<sup>29</sup> les

particules d'anatase de **NT-1** et **NT-9** ont des tailles de 6 nm et 8 nm respectivement. Ainsi, à mesure que l'acide titanique lamellaire sous forme de nanotubes se transforme en  $\text{TiO}_2$  anatase, les domaines cristallins des particules d'anatase grandissent, atteignant une taille dépassant l'épaisseur de parois des nanotubes initiaux ( $t_{020} \sim 5$  nm). Il semblerait, par conséquent, que la transformation 2D  $\rightarrow$  3D s'accompagne d'un changement de morphologie. Pour s'en convaincre, la distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode BJH. Alors que **NT-1** arbore une porosité en adsorption entre 4 et 10 nm, témoin de la présence de nanotubes, **NT-14** a perdu cette porosité interne, au profit d'une porosité externe ( $>10$  nm).



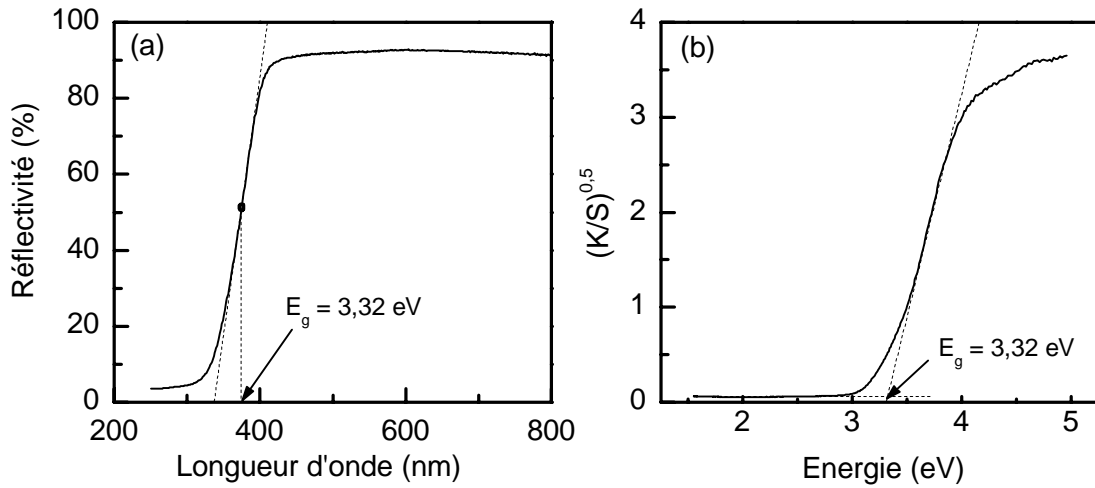
**Figure 19 : Distribution de la taille des pores déterminée par la méthode BJH en adsorption, pour NT-1 et NT-14.**

Il est probable que l'augmentation de la taille des cristallites d'anatase se fasse par exfoliation des feuillets d'acide titanique.



### Annexe 3 : Gap des nanorubans de TiO<sub>2</sub>(B)

La figure 20(a) présente le spectre UV-visible de réflectivité du TiO<sub>2</sub>(B) nanométrique dont l'épaisseur a été estimée, par MET et BET, à 6 nm. La synthèse est présentée sur l'annexe 1 § 2. L'interception de la tangente au point d'inflexion donne approximativement l'énergie du gap  $E_g$  pour les matériaux à gap indirect comme le TiO<sub>2</sub>.<sup>30, 31</sup> On obtient  $E_g = 3,32 \text{ eV}$  (Figure 20(a)) contre 3-3,22eV d'après la littérature.<sup>32,33</sup> A titre de comparaison, les gaps de l'anatase et du rutile sous leur forme massive, sont respectivement de 3,20 eV et 3,02 eV.<sup>34</sup> La réflectance transformée selon la relation de Kubelka-Munk<sup>35</sup> conduit à la même valeur du gap (Figure 20(b)),  $K/S$  étant déterminé par la relation  $K/S = (1-R)^2/(2R)$ .



**Figure 20 : (a) spectre de réflectivité UV - visible, (b) spectre de la réflectance transformée selon la relation de Kubelka-Munk.**

L'augmentation légère du gap,  $\Delta E_g$ , dans les cristallites de faibles épaisseurs<sup>36</sup> ou les couches minces<sup>37,38</sup> de TiO<sub>2</sub> a été attribuée à l'effet de taille:

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8\mu_{xy}} \left( \frac{1}{L_x^2} + \frac{1}{L_y^2} \right) + \frac{h^2}{8\mu_z L_z^2} \quad (1)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\mu$  désigne la masse réduite effective des excitons, et  $L$  correspond à la dimension du cristal. Les indices  $x$  et  $y$  dénotent les coordonnées parallèles à la couche de TiO<sub>2</sub>, l'indice  $z$  est perpendiculaire à la couche. Dans le cas des nanorubans, seule l'épaisseur est de faible dimension. L'équation (1) devient :

$$\Delta E_g = \frac{h^2}{8\mu_z L_z^2} \approx 0,1 - 0,3 \text{ eV}$$

## Référence bibliographique

- 1 Armstrong A. R., Armstrong G., Canales J., Bruce P. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* ; **43** (2004) p.2286.
- 2 Morgado Jr E., Jardim P. M., Marinkovic B. A., Rizzo F. C., de Abreu M. A. S., Zotin J. L., Araújo A. S.; *Nanotechnology* ; **18** (2007) p.495710.
- 3 Qamar M., Yoon C. R., Oh H. J., Kim D. H., Jho J. H., Lee K. S., Lee W. J., Lee H. G., Kim S. J.; *Nanotechnology* ; **17** (2006) p.5922.
- 4 Wei M., Qi Z.-M., Ichihara M., Honma I., Zhou H.; *Chem. Phys. Lett.* ; **424** (2006) p.316.
- 5 Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Fraunth J., Lebedev O. I., Churagulov B. R., Tendeloo G. V., Yoshimura M.; *J. Phys. Chem. B* ; **110** (2006) p.4030.
- 6 Peng C.-W., Ke T.-Y., Brohan L., Richard-Plouet M., Huang J.-C., Puzenat E., Chiu H.-T., Lee C.-Y.; *Chem. Mater.* ; **20** (2008) p.2426.
- 7 Jitputti J., Suzuki Y., Yoshikawa S.; *Catalysis Com.* ; **9** (2008) p.1265.
- 8 Wang Y., Wu M., Zhang W. F.; *Electrochim. Acta* ; **53** (2008) p.7863.
- 9 Ma R., Bando Y., Sasaki T.; *Chem. Phys. Lett.*; **380** (2003) p.577.
- 10 Sun X., Li Y.; *Chem. Eur. J.*; **9** (2003) p.2229.
- 11 Armstrong G., Armstrong A. R., Canales J., Bruce P. G.; *Electrochem. Solid-State Lett.* ; **9(3)** (2006) A139.
- 12 Orendorz A., Brodyanski A., Lösch J., Bai L. H., Chen Z. H., Le Y. K., Ziegler C., Gnaser H.; *Surface Science* ; **600** (2006) p.4347.
- 13 Ding X.Z., Liu X.H., He Y.Z.; *J. Mater. Sci. Lett.* ; **15** (1996) p.1789.
- 14 Zhang H., Banfield J.F.; *J. Mater. Res.* ; **15** (2000) p.437.
- 15 Pavasupree S., Suzuki Y., Yoshikawa S., Kawahata R.; *J. Solid State Chemistry* ; **178** (2005) p.3110.
- 16 Brohan L., Verbaere A., Tournoux M.; *Mat. Res. Bull.* ; **17** (1982) p.355.
- 17 Lin C.-H., Cjao J.-H., Liu C.-H., Chang J.-C., Wang F.-C.; *Langmuir* ; **24** (2008) 17 p.9907.
- 18 Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y.; *Journal of Raman Spectroscopy*; **7(6)** (1978) p.321.
- 19 Ben Yahia M., Lemoigno F., Beuvier T., Filhol J.-S., Richard-Plouet M., Brohan L., Doublet M.-L.; *J. Chem. Phys.*; **130** (2009) p.1.
- 20 Kelly S., Pollak F. H., Tomkiewicz M.; *J. Phys. Chem. B* ; **101** (1997) p.2730.
- 21 Pottier A., Cassaignon S., Chanéac C., Vilain F., Tronc E., Jolivet J. P. ; *J. Mat. Chem.*; **13** (2003) p.877.
- 22 Zhu K. R., Zhang M. S., Chen Q., Zin Z.; *Physics Letters A* ; **340** (2005) p.220.
- 23 Choi H. C., Jung Y. M., Kim S. B.; *Vibrational Spectroscopy* ; **37** (2005) p.33.
- 24 Zhang W. F., He Y. L., Zhang M. S., Yi Z., Chen Q.; *J. Phys. D : Appl. Phys.* ; **33** (2000) p.912.
- 25 LiBassi A., Cattaneo D., Russo V., Bottani C. E., Barborini E., Mazza P., Piseri P., Milani P., Ernst F. O., Wegner K.; *J. Appl. Phys.* ; **98(1)** (2005) p.074305.
- 26 Parker J. C., Siegel R. W.; *J. Mat. Research* ; **5(6)** (1990) p.1246.
- 27 Richter H., Wang Z. P., Ley L.; *Solid State Com.* ; **39** (1981) p.625.
- 28 Ivanda M., Musić S., Gotić M., Turković A., Tonejc A. M., Gamulin O.; *J. Molecular Structure*; **480-481** (1999) p.641.
- 29 Traylor J. G., Smith H. G., Nicklow R. M., Wilkinson M. K.; *Phys. Rev. B* ; **3(10)** (1971) p.3457.
- 30 Yu J.G., Yu H.G., Cheng B., Zhao X.J., Yu J.C., Ho W.K.; *J. Phys. Chem. B* ; **107** (2003) p.13871.
- 31 Yu J.C., Yu J.G., Ho W.K., Jiang Z.T., Zhang L.Z.; *Chem. Mater.* ; **14** (2002) p.3808.
- 32 Yin, S.; Wu, J.; Aki, M.; Sato, T.; *Int. J. Inorg. Mater.* ; **2** (2000) p.325.
- 33 Betz G., Tribusch H., Marchand R.; *J. Appl. Electrochem.* ; **14** (1984) p.315.
- 34 Cox P. A., "Transition Metal Oxide". Oxford Science Publications, New York, 1992, p. 105.
- 35 Tauc J., Grigorovici R., Vancu A.; *Phys. Status Solidi* ; **15** (1966) p.627.
- 36 Kavan L., Stoto T., Grätzel M., Fitzmaurice D., Shklover V.; *J. Phys. Chem.* ; **97** (1993) p.9493.
- 37 Sasaki T., Watanabe M.; *J. Phys. Chem. B* ; **101** (1997) p.10159.
- 38 Sato H., Ono K., Sasaki T., Yamagishi A. ; *J. Phys. Chem. B* ; **107** (2003) p.9828.

## ***CHAPITRE IV :***

# QUANTIFICATION DU RAPPORT $\text{TiO}_2$ ANATASE / $\text{TiO}_2(\text{B})$ PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

## SOMMAIRE

### Chapitre IV : Quantification du rapport $\text{TiO}_2$ anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ par spectroscopie Raman

|  |            |
|--|------------|
| <b>Introduction .....</b>  | <b>119</b> |
| <b>1. Détermination des modes de vibration du <math>\text{TiO}_2(\text{B})</math> .....</b>                          | <b>120</b> |
| <b>1.1. Validation de la méthode B3LYP sur le <math>\text{TiO}_2</math> anatase.....</b>                             | <b>120</b> |
| 1.1.1. Structure .....   | 120        |
| 1.1.2. Modes de vibration.....   | 121        |
| <b>1.2. Le <math>\text{TiO}_2(\text{B})</math>.....</b>  | <b>123</b> |
| 1.2.1. Structure .....   | 123        |
| 1.2.2. Modes de vibration.....   | 126        |
| <b>2. Etalonnage des spectres Raman d'anatase/<math>\text{TiO}_2(\text{B})</math> par mesures électrochimiques..</b> | <b>128</b> |
| <b>2.1. Introduction.....</b>  | <b>128</b> |
| 2.1.1. Problématique .....   | 128        |
| 2.1.2. Synthèses des $\text{TiO}_2$ et limite de la diffraction des rayons X.....                                    | 128        |
| <b>2.2. Quantification par électrochimie.....</b>  | <b>130</b> |
| 2.2.1. Dispositif expérimental .....   | 130        |
| 2.2.2. Etude par électrochimie.....  | 131        |
| <b>2.3. Spectroscopie Raman.....</b>   | <b>133</b> |
| 2.3.1. Etalonnage.....   | 133        |
| 2.3.2. Limites .....   | 135        |
| <b>3. Application : diagrammes ternaires.....</b>  | <b>135</b> |
| <b>3.1. Description de la méthode .....</b>  | <b>136</b> |
| <b>3.2. Des nanotubes aux nanorubans .....</b>   | <b>138</b> |
| 3.2.1. Description qualitative des spectres Raman à 400°C et 500°C .....   | 138        |
| 3.2.2. Quantification des rapports $\text{TiO}_2$ anatase / $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....                           | 139        |
| <b>3.3. Quantification du rapport sphère/ruban .....</b>   | <b>144</b> |
| 3.3.1. Mesures Raman .....   | 144        |
| 3.3.2. Diagramme morphologique ternaire .....  | 145        |
| <b>Conclusion du chapitre IV.....</b>  | <b>146</b> |
| <b>Annexe 1 : Synthèses des <math>\text{TiO}_2</math>.....</b>   | <b>148</b> |
| <b>Annexe 2 : Détail du calcul.....</b>  | <b>149</b> |
| <b>Annexe 3 : Polarisation des modes <math>A_g</math>.....</b>   | <b>150</b> |
| <b>Bibliographie .....</b>   | <b>152</b> |

## Introduction

Les titanates de sodium synthétisés en milieu alcalin conduisent généralement après échange ionique et recuit à un mélange de  $\text{TiO}_2$  anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>1-8</sup> Après avoir étudié ces titanates au chapitre II, nous avons identifié, au chapitre III, l'origine de ce polymorphisme. Les nanotubes se transforment en  $\text{TiO}_2$  anatase vers  $500^\circ\text{C}$ , les nanorubans en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  vers  $400^\circ\text{C}$ , et les nanosphères en anatase vers  $300^\circ\text{C}$ . La transformation des semi-nanotubes se décompose en deux étapes, une partie se condense en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  vers  $400^\circ\text{C}$ , l'autre en  $\text{TiO}_2$  anatase vers  $500^\circ\text{C}$ . On peut émettre l'hypothèse que la proportion de chacune des variétés est fonction du rayon de courbure des titanates.

Ce chapitre est consacré aux dioxydes de titane anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , et notamment à la mise en place d'une technique simple permettant de quantifier la proportion de chacune des espèces. Comme nous allons le voir, la spectroscopie Raman est une technique appropriée pour la détermination des rapports faibles d'anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La mesure par électrochimie reste la méthode la plus fiable pour les rapports plus élevés.

La première partie de ce chapitre a pour objectif la détermination des modes de vibration Raman du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Ce travail est divisé en deux. L'aspect calculatoire a été réalisé par l'équipe de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier composée de M. Ben Yahia, F. Lemoigno, J.-S. Filhol et M.-L. Doublet; l'aspect expérimental (DRX et Raman) par notre équipe à Nantes. Dans une deuxième partie, la quantification du rapport  $\text{TiO}_2(\text{B})$  / anatase par électrochimie (insertion d'ions  $\text{Li}^+$ ) pour différents composés nous permettra d'étalonner les spectres Raman. Dans une dernière partie, nous montrerons, à travers deux exemples, l'utilité de la quantification des rapports  $\text{TiO}_2(\text{B})$  / anatase.

# 1. Détermination des modes de vibration du $\text{TiO}_2(\text{B})$

## 1.1. Validation de la méthode B3LYP sur le $\text{TiO}_2$ anatase

Alors que les méthodes classiques (ex : LDA-CA<sup>i</sup> ou GGA-PBE<sup>ii</sup>), utilisant la densité de la fonctionnelle (DFT), reproduisent correctement la plupart des propriétés structurale et électronique des molécules et des solides,<sup>9</sup> les simulations de spectres Raman théoriques sont moins répandues, notamment pour les oxydes de métaux de transition, à cause des écarts importants entre simulation et expérience.<sup>10,11</sup> Ces erreurs peuvent être partiellement surpassées en utilisant des fonctionnelles hybrides, comme *B3LYP* (Becke-3-Lee-Yang-Pang)<sup>12</sup> qui permettent de mieux décrire le potentiel d'échange-corrélation dans le cas des liaisons métal-oxygène.

Cette fonctionnelle hybride est testée, dans un premier temps, sur le  $\text{TiO}_2$  anatase, solide largement étudié, et comparée aux fonctionnelles DFT conventionnelles (LDA-CA ou GGA-PBE<sup>13</sup>). Deux jeux de fonction de bases sont utilisés : les orbitales localisées de forme gaussienne (*GTO* : gaussian-type orbitals) appelées aussi base tous électrons,<sup>iii</sup> utilisées par le code CRISTAL06,<sup>14</sup> et les ondes planes délocalisées (*PAW* : projector augmented wave)<sup>iv</sup> utilisées par le code VASP.<sup>15,16</sup> Les résultats ont été publiés dans *Journal of Chemical Physics*.<sup>17</sup>

### 1.1.1. Structure

Le tableau I permet de comparer les paramètres de maille de l'anatase résultant des trois fonctionnelles LDA, GGA-PBE et B3LYP. Ils sont bien reproduits quelque soit la fonctionnelle et le jeu de fonctions de base utilisé.

<sup>i</sup> LDA : local density approximation (CA : Ceperley-Alder)

<sup>ii</sup> GGA : generalized gradient approximation (PBE : Perdew-Burke-Ernzerhof)

<sup>iii</sup> Tous les électrons sont pris en compte dans le calcul, y compris les électrons. Ils sont associés à des fonctions gaussiennes.

<sup>iv</sup> Comme les électrons de cœur participent peu à la liaison chimique, on peut considérer qu'ils exercent un potentiel constant sur les autres électrons. Chaque atome est donc représenté par un pseudo-potentiel pour le cœur et des orbitales de type ondes planes pour les électrons de valence.

**Tableau 1 : Paramètres de maille calculés pour l'anatase en utilisant les fonctionnelles LDA, GGA-PBE et B3LYP pour calculer les potentiels d'échange et de corrélation, comparés aux résultats expérimentaux. PAW et GTO se réfèrent aux schémas utilisés dans VASP et CRYSTAL06 respectivement. Les erreurs relatives sont données entre parenthèses (en %). Les positions atomiques dans la maille quadratique de l'anatase sont Ti (0, 0 ,0) et O (0, 0 ,u).**

|              | GTO LDA     | GTO PBE     | PAW PBE     | GTO B3LYP   | Expt. <sup>18</sup> (neutron 15K) |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------------------|
| <b>a (Å)</b> | 3,748(0,91) | 3,785(0,08) | 3,803(0,54) | 3,791(0,25) | 3,782                             |
| <b>c (Å)</b> | 9,499(0,03) | 9,514(0,13) | 9,769(2,81) | 9,758(2,62) | 9,502                             |
| <b>u</b>     | 0,208(0,00) | 0,208(0,00) | 0,206(1,06) | 0,205(1,61) | 0,208                             |

### 1.1.2. Modes de vibration

#### 1.1.2.1. De l'énergie aux modes de vibration

La détermination des modes de vibration s'effectue de la manière suivante. L'énergie électronique fondamentale  $E$  d'un système à  $N$  atomes, est fonction des  $3N$  coordonnées cartésiennes. Un déplacement infinitésimal  $u_i$  de l'atome  $i$  de sa position d'équilibre engendre une augmentation de l'énergie potentielle. Dans CRYSTAL, les  $3N$  dérivées premières  $e_i'$  de  $E(u_1, \dots, u_{3N})$  par rapport au déplacement  $u_i$  ont été calculées analytiquement par K. Doll en 2001,<sup>19</sup> tandis que les dérivées secondes évaluées à l'équilibre ( $u=0$ ) et définissant la matrice Hessian  $H$ , sont calculées numériquement en utilisant une formule dite "à deux points"

$$H_{ij} = e_{ij}'' = \frac{e_i'(0, \dots, 0, u_j, 0, \dots, 0) - e_i'(0, \dots, 0)}{u_j - 0} \text{ où } e_i'(0, \dots, 0) = 0. \text{ Les } 3N \text{ valeurs propres de la}$$

matrice Hessian pondérée  $W$ , définie par  $W_{ij} = H_{ij} / \sqrt{M_i M_j}$  où  $M_i$  et  $M_j$  sont les masses des atomes aux coordonnées  $i$  et  $j$ , définissent les constantes de force généralisée  $k_j$ . Les fréquences des phonons  $\omega_j$  s'obtiennent alors par la relation  $\omega_j = \sqrt{k_j} / 2\pi$ . Les modes normaux correspondent aux vecteurs propres de  $W$ . Les modes de vibration Raman étant définis au point  $\Gamma$ , l'invariance par translation est exploitée et permet d'effectuer les calculs en  $q = 0$ . Les références 20 et 21 détaillent ces calculs.

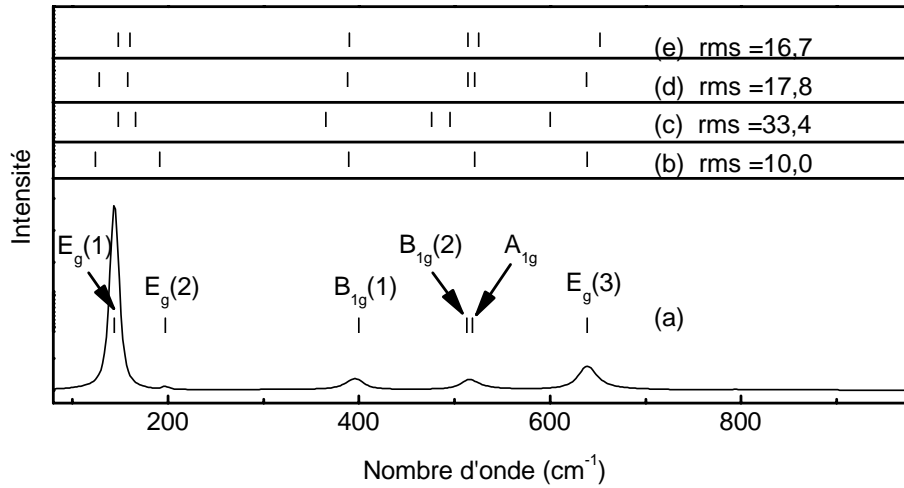
### 1.1.2.2. Modes de vibration Raman du $\text{TiO}_2$ anatase

Le groupe spatial de l'anatase est  $I4_1/\text{amd}$ . La maille cristallographique contient 4 unités formulaires. Comme le groupe est centrosymétrique, la cellule primitive de l'anatase ne contient que 2 unités formulaires  $\text{TiO}_2$ , soit  $N = 2 \times 3 = 6$  atomes. Le nombre de mode de vibration est alors  $3N = 18$ . Il y a donc 3 modes acoustiques et 15 modes optiques. Ces derniers se décomposent au point  $\Gamma$  en représentations irréductibles sous la forme:

$$\Gamma = A_{1g} \otimes 2B_{1g} \otimes 3E_g \otimes A_{2u} \otimes B_{2u} \otimes 2E_u$$

les modes E étant dégénérés. Les règles de sélection Raman donnent 6 modes d'énergie différents, actifs en Raman, 1 mode  $A_{1g}$ , 2 modes  $B_{1g}$  et 3 modes  $E_g$ . Les modes  $A_u$ ,  $B_u$  et  $E_u$  sont actifs en infra-rouge.

Les modes de vibration du  $\text{TiO}_2$  anatase, calculés avec les différentes fonctionnelles (LDA, GGA et B3LYP) et déduits des valeurs propres de  $W$ , sont rassemblés sur la figure 1 et comparés au spectre expérimental.



**Figure 1 : (a) Spectre Raman expérimental (anatase Millenium PC 10) et (b-e) modes de vibration Raman calculés en utilisant les fonctionnelles (b) GTO-B3LYP, (c) PAW-PBE, (d) GTO-PBE et (e) GTO-LDA pour traiter des énergies d'échange et de corrélation. PAW et GTO se réfèrent aux schémas utilisés dans VASP et CRYSTAL06 respectivement.**

Expérimentalement, la distinction entre les modes à  $B_{1g}(2)$  à  $513 \text{ cm}^{-1}$  et  $A_{1g}$  à  $519 \text{ cm}^{-1}$  n'est possible qu'à  $73\text{K}$ .<sup>18</sup> La valeur efficace (rms pour root mean square), précisée sur la figure 1,

est déterminée par 
$$rms = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n=6} (v_i^{Exp} - v_i^{Calc})^2}{n}}$$
 où,  $v_i^{Exp}$  et  $v_i^{Calc}$  sont les nombres d'onde



respectivement expérimentaux et calculés du mode de vibration  $i$ .  $n$  est le nombre de mode ( $n = 6$  pour l'anatase). Le meilleur accord est obtenu en utilisant la fonctionnelle B3LYP ( $rms = 10 \text{ cm}^{-1}$ ). Cette valeur est faible et montre la fiabilité de cette fonctionnelle B3LYP pour le calcul des modes de vibration.

Enfin, les modes propres de la matrice Hessian pondérée  $W$  permettent de repérer le mouvement et la nature des atomes impliqués dans chacun des six modes de vibration. Ainsi, les modes de symétrie  $E_g(1)$ ,  $E_g(2)$  et  $B_{1g}(1)$  ne sont composés que de vibrations de déformations angulaires. Les modes  $B_{1g}(2)$  et  $E_g(3)$  n'impliquent que des vibrations d'élongation tandis que  $A_{1g}$  est un mélange des deux vibrations de déformations angulaires et d'élongation.

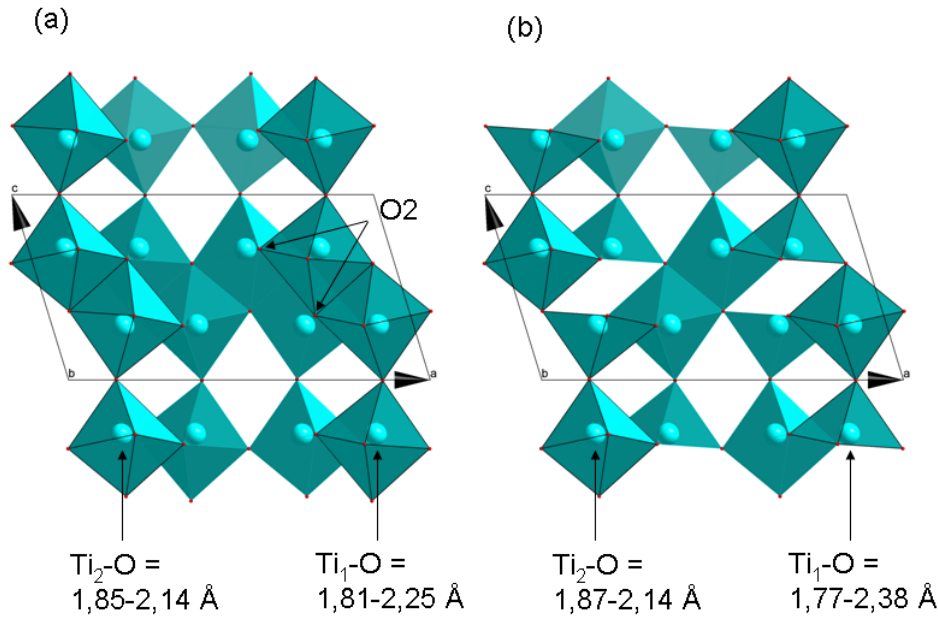
Après avoir validé la méthode hybride couplée à une base localisée sur la structure bien connue de l'anatase, le même calcul a été mis en œuvre pour le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

## 1.2. Le $\text{TiO}_2(\text{B})$

### 1.2.1. Structure

#### 1.2.1.1. Fonctionnelle B3LYP

Partant de la structure initiale proposée par Feist et al <sup>22</sup> obtenue expérimentalement par affinement de neutrons (Figure 2(a)), la structure relaxée par la fonctionnelle B3LYP est représentée sur la figure 2(b).



**Figure 2 : Structures du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  obtenues (a) expérimentalement par diffraction de neutrons (Feist et al)<sup>22</sup>, (b) par la fonctionnelle B3LYP.**

La structure calculée présente, pour les atomes de titane, deux environnements différents. Les distances  $\text{Ti}_2\text{-O}$  sont comprises entre 1,87 et 2,14 Å et confèrent à l'atome  $\text{Ti}_2$  un environnement octaédrique en oxygène. Les distorsions autour de  $\text{Ti}_1$  sont plus importantes. Les distances  $\text{Ti}_1\text{-O}$  varient entre 1,77 et 2,38 Å. Au-delà de distances  $\text{Ti-O}$  supérieures à 2,20-2,25 Å (ligands hydroxydes ou aqueux), on ne peut plus considérer que la liaison  $\text{Ti-O}$  existe. L'environnement n'est alors plus octaédrique mais pyramidal à base carrée distordue.

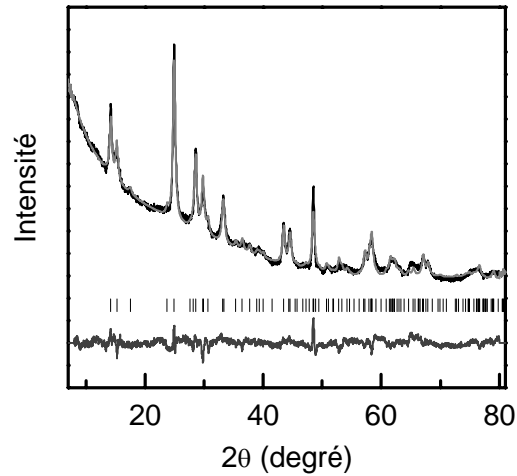
Afin de confirmer les deux environnements des atomes de titane, des mesures par diffraction des rayons X ont été effectuées sur un composé de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de taille micrométrique. Elles doivent permettre aussi d'obtenir un meilleur affinement du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  que celui proposé par Feist et al,<sup>22</sup> pour lequel, en effet, un facteur d'agitation des oxygènes ( $\text{O}_2$ ) est très faible alors que la diffraction de neutrons est très sensible aux atomes d'oxygène.

#### 1.2.1.2. Diffraction de rayons X

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a été synthétisé à l'école polytechnique de Nantes par R. Marchand selon la procédure [23]. Le matériau de départ  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  est obtenu en chauffant par voie solide  $\text{KNO}_3$  (Merck) et  $\text{TiO}_2$  (anatase, Prolabo 99%) avec le ratio molaire 1:2 à 1000°C pendant 6h. Le solide résultant est broyé dans un mortier en agate. L'échange ionique est ensuite réalisé pendant 3 jours dans  $\text{HNO}_3 < 0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  dans  $100 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ ). Après filtration, la poudre est chauffée à 500°C pendant 15h.

L'affinement de la structure a été conduit avec le logiciel Jana2006.<sup>24</sup> Le diffractogramme, obtenu à température ambiante, a été affiné en utilisant comme données de départ, les positions atomiques et les paramètres de maille découlant des calculs DFT. Dans un premier temps, un affinement Rietveld<sup>25</sup> a été effectué en laissant libres seulement le facteur d'échelle et les paramètres du fond continu (polynôme de Legendre doté de 6 variables). Les paramètres de maille et les largeurs de raies ont été affinés ensuite. Les facteurs d'agitation thermique ont été fixés pour tous les atomes à  $U_{\text{iso}} = 0,006 \text{ Å}^2$ . Dans un second temps, les facteurs d'agitation thermique sont affinés pour les deux atomes de titane et ensuite pour les atomes d'oxygène. Cependant, à cause de la faible sensibilité du diagramme de diffraction face aux atomes d'oxygène, aucun affinement stable de la position des oxygènes n'a pu être obtenu. Finalement, seules les positions atomiques des atomes de titane ont été libérées tout en fixant les facteurs d'agitation thermique à leurs valeurs affinées. Les

paramètres de maille ont été libérés ensemble avec les positions atomiques des atomes de titane. Les diagrammes de diffraction expérimental et simulé sont présentés sur la figure 3.



**Figure 3 : Profils de diffraction des rayons X, expérimental (noir), calculé (gris clair), et différence (gris foncé) du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $T=298$  K. Les barres verticales correspondent à l'ensemble des réflexions de Bragg possibles.**

Les paramètres de maille, les facteurs de confiance, les positions atomiques et facteurs d'agitation thermique sont rassemblés dans le tableau 2. Les facteurs de confiance  $R$  sont corrects :  $R_p = 2,56$  et  $R_{wp} = 3,45$ . Les distances  $\text{Ti}_2\text{-O}$  varient entre  $1,86 \text{ \AA}$  et  $2,12 \text{ \AA}$ , les distances  $\text{Ti}_1\text{-O}$  entre  $1,77 \text{ \AA}$  et  $2,30 \text{ \AA}$ . L'environnement de l'atome  $\text{Ti}_1$  est, par conséquent, mieux décrit par une pyramide à base carrée distordue.

**Tableau 2 : Paramètres de maille, facteurs de fiabilité, positions atomiques et facteurs d'agitation thermique déduits de l'affinement Rietveld par diffraction de rayons X.**

| Paramètres expérimentaux         |          |     | Paramètres de maille |                         |
|----------------------------------|----------|-----|----------------------|-------------------------|
| Longueur d'onde ( $\text{\AA}$ ) | 1,5409   |     | Système              | Monoclinique            |
| Gamme $2\theta$ (deg)            | 8-80     |     | Groupe d'espace      | C2/m                    |
| $R_p$ (%)                        | 2,56     |     | $a(\text{\AA})$      | 12,197(8)               |
| $R_{wp}$ (%)                     | 3,45     |     | $b(\text{\AA})$      | 3,7537(15)              |
| $R_B$ (%)                        | 11,12    |     | $c(\text{\AA})$      | 6,535(4)                |
| GOF                              | 2,40     |     | $\beta(\text{deg})$  | 107,16(8)               |
| Réflexions                       | 103      |     | $V(\text{\AA}^3)$    | 285,9(2)                |
| Nb de paramètres affinés         | 15       |     |                      |                         |
| Atome                            | x        | y   | z                    | $B_{iso}(\text{\AA}^2)$ |
| $\text{Ti}_1$                    | 0,193(3) | 0   | 0,287(4)             | 1,5                     |
| $\text{Ti}_2$                    | 0,100(2) | 0   | 0,291(4)             | 1,5                     |
| $\text{O}_1$                     | 0,131    | 0   | 0,004                | 1,3                     |
| $\text{O}_2$                     | -0,238   | 0,5 | 0,346                | 1,3                     |
| $\text{O}_3$                     | 0,059    | 0   | 0,373                | 1,3                     |
| $\text{O}_4$                     | -0,140   | 0,5 | 0,290                | 1,3                     |

Le bon accord entre les structures relaxée et affinée expérimentalement par DRX permet ainsi de s'assurer que la fonctionnelle B3LYP employée est fiable.

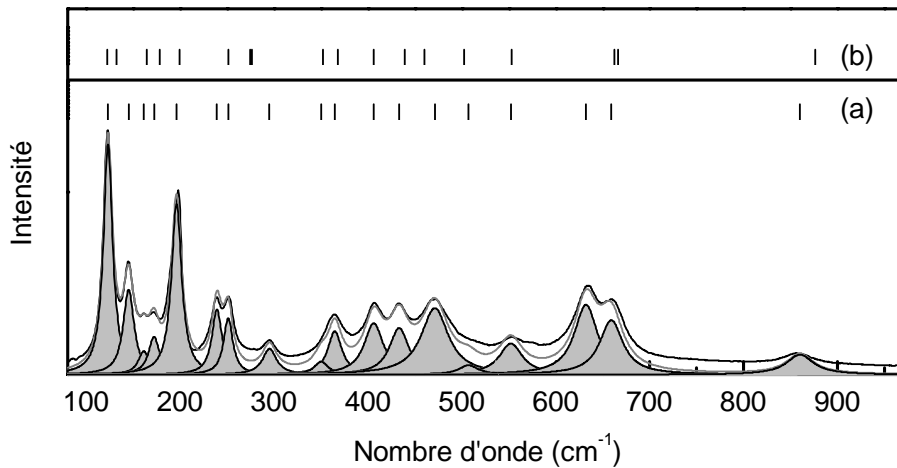
### 1.2.2. Modes de vibration

La maille cristallographique du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  contient 8 unités formulaires ( $Z = 8$ ). Comme le groupe d'espace du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est centro-symétrique ( $C 2/m$ ), la cellule primitive du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est limitée à 4 unités formulaires, soit 12 atomes. Le nombre de modes de vibration est alors de  $12 \times 3 = 36$ . Ils se décomposent en représentations irréductibles au point  $\Gamma$  de la manière suivante :

$$\Gamma = 12A_g \otimes 6B_g \otimes 12A_u \otimes 6B_u$$

Parmi ces modes, un mode  $A_u$  et deux modes  $B_u$  correspondent à la translation de la maille. Les modes  $A_g$  et  $B_g$  au nombre de 18, sont actifs en Raman d'après les règles de sélection. Les 15 autres modes sont actifs en infra-rouge.

Les modes de vibration Raman, calculés en utilisant la fonctionnelle B3LYP sont rassemblés sur la figure 4 et sont comparés au spectre expérimental du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  micrométrique.



**Figure 4 : (a) Spectre Raman expérimental (noir) et affiné (gris). Les aires de forme Lorentzienne sont représentées en gris. Leurs valeurs moyennes sont marquées par des barres verticales. (b) Modes de vibration calculés par la fonctionnelle B3LYP.**

La décomposition du spectre Raman de la figure 4 permet de dresser le tableau 3. Aux 18 modes calculés correspondent 18 modes expérimentaux. Ces derniers sont placés dans le tableau de sorte que l'erreur moyenne avec les nombres d'onde des modes calculés, soit la plus faible possible ( $rms = 12 \text{ cm}^{-1}$ ). Comme cette valeur est du même ordre de grandeur que l'écart entre certains modes de vibration expérimentaux, il est cependant probable que certains modes ne soient pas correctement attribués. La nature des modes de vibration ainsi que les

atomes intervenant sont précisés dans le tableau 3. Les faibles nombres d'onde ( $\leq 295 \text{ cm}^{-1}$ ) sont composés uniquement de vibrations de déformations angulaires. Aux nombres d'onde plus élevés, la vibration d'élongation apparaît.

**Tableau 3 : Symétries, modes de vibration, et nombres d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Le calcul a été conduit en utilisant la fonctionnelle B3LYP.**

| Symétrie | Modes propres   | Nb d'onde calc. | Nb d'onde exp. |
|----------|---|-----------------|----------------|
| $B_g$    | $\delta\text{O}_{3L}\text{-Ti}_2\text{-O}_2$  | 122             | 123            |
| $A_g$    | $\delta\text{Ti}_2\text{-O}_1\text{-Ti}_1, \delta\text{O}_1\text{-Ti}_2\text{-O}_{3S}$  | 132             | 145            |
| $A_g$    | $\delta\text{Ti}_1\text{-O}_1\text{-Ti}_2, \delta\text{O}_1\text{-Ti}_1\text{-O}_3$   | 164             | 161            |
| $A_g$    | $\delta\text{Ti}_2\text{-O}_1\text{-Ti}_1, \delta\text{O}_2\text{-Ti}_2\text{-O}_1, \delta\text{O}_1\text{-Ti}_2\text{-O}_{3S}$   | 178             | 172            |
| $B_g$    | $\delta\text{Ti}_1\text{-O}_4\text{-Ti}_2$  | 199             | 196            |
| $B_g$    | $\delta\text{O}_1\text{-Ti}_1\text{-O}_{2S}, \delta\text{O}_1\text{-Ti}_1\text{-O}_{2L}$  | 251             | 236            |
| $B_g$    | $\delta\text{O}_3\text{-Ti}_1\text{-O}_{2S}, \delta\text{O}_{3S}\text{-Ti}_2\text{-O}_4$  | 274             | 251            |
| $A_g$    | $\delta\text{O}_4\text{-Ti}_1\text{-O}_3, \delta\text{O}_4\text{-Ti}_1\text{-O}_{1L}, \delta\text{O}_4\text{-Ti}_2\text{-O}_{3L}$   | 276             | 295            |
| $A_g$    | $\nu\text{O}_{3L}\text{-Ti}_2$  | 352             | 350            |
| $A_g$    | $\nu\text{O}_2\text{-Ti}_2$   | 368             | 364            |
| $A_g$    | $\delta\text{O}_{2S}\text{-Ti}_2\text{-O}_{2S}, \nu\text{O}_{3L}\text{-Ti}_2, \delta\text{O}_2\text{-Ti}_2\text{-O}_{3S}$   | 406             | 406            |
| $A_g$    | $\nu\text{O}_4\text{-Ti}_1$   | 439             | 433            |
| $B_g$    | $\delta\text{Ti}_1\text{-O}_4\text{-Ti}_2, \nu\text{O}_4\text{-Ti}_2$   | 460             | 471            |
| $A_g$    | $\delta\text{Ti}_2\text{-O}_4\text{-Ti}_1, \delta\text{O}_{2S}\text{-Ti}_1\text{-O}_4$  | 502             | 507            |
| $A_g$    | $\delta\text{Ti}_2\text{-O}_{3S}\text{-Ti}_1, \delta\text{O}_{3S}\text{-Ti}_2\text{-O}_1$   | 553             | 552            |
| $A_g$    | $\nu\text{O}_3\text{-Ti}_1, \nu\text{O}_{3S}\text{-Ti}_2/\delta\text{O}_{3S}\text{-Ti}_2\text{-O}_1, \nu\text{Ti}_2\text{-O}_{3S}, \delta\text{Ti}_2\text{-O}_{3S}\text{-Ti}_2$ | 662             | 632            |
| $B_g$    | $\nu\text{O}_{2S}\text{-Ti}_1, \delta\text{O}_4\text{-Ti}_2\text{-O}_2$   | 666             | 659            |
| $A_g$    | $\nu\text{O}_1\text{-Ti}_1$   | 876             | 860            |

Il est à noter que l'affinement du spectre expérimental par des fonctions Lorentziennes dans la gamme des faibles nombres d'onde ( $80\text{-}216 \text{ cm}^{-1}$ ) est en meilleur accord que pour les nombres d'onde plus importants.

L'annexe 3 présente le spectre Raman polarisé réalisé sur la poudre de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Le ratio des intensités des modes  $A_g$  et  $B_g$  est identique en mode parallèle et anti-parallèle. La distinction entre modes  $A_g$  et  $B_g$  n'est donc pas possible par cette méthode.

Après avoir déterminé la position des modes de vibration Raman des variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , intéressons-nous à leur intensité dans le but de quantifier la proportion anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  simplement par spectroscopie Raman.

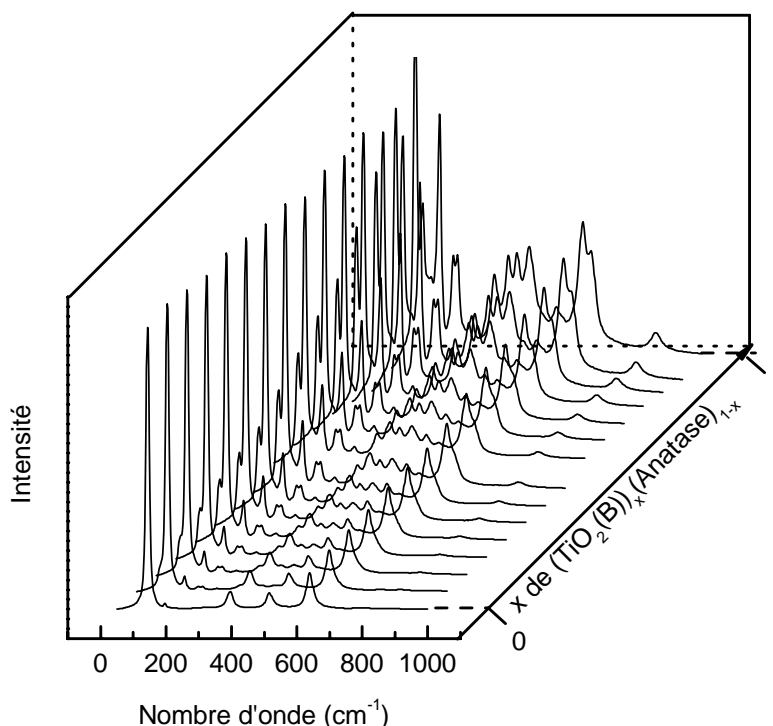
## 2. Etalonnage des spectres Raman d'anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ par mesures électrochimiques

### 2.1. Introduction

#### 2.1.1. Problématique

Les intensités relatives diffusées par les différents modes au sein d'une variété de  $\text{TiO}_2$  s'obtiennent de manière simple sur les composés purs. La figure 5(c) présente les spectres d'échantillons mixtes de formulation  $(\text{TiO}_2(\text{B}))_x(\text{TiO}_2 \text{ anatase})_{1-x}$ , pour  $0 \leq x \leq 1$ .

**Figure 5 :** Spectres Raman calculés de  $\text{TiO}_2 (\text{anatase})_x (\text{TiO}_2(\text{B}))_{1-x}$  pour  $0 \leq x \leq 1$ , par mélange de spectres expérimentaux de  $\text{TiO}_2$  anatase pur et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  pur.



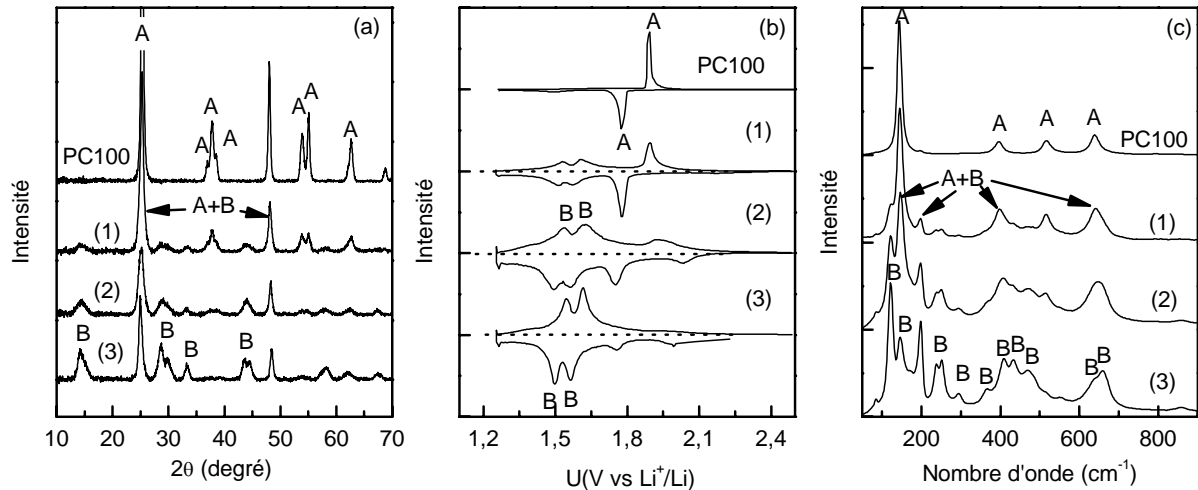
L'obtention de l'inconnue  $x$  n'est possible qu'après avoir déterminé les intensités relatives de diffusion entre les deux variétés. Cette étape d'étalonnage, comme nous allons le voir, est réalisée par électrochimie. Les résultats ont été publiés dans *J. Phys. Chem. C*.<sup>26</sup>

#### 2.1.2. Synthèses des $\text{TiO}_2$ et limite de la diffraction des rayons X

Trois composés de  $\text{TiO}_2$  présentant différentes proportions d'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ont été obtenus par chimie douce (voir chapitres II et III). L'annexe 1 précise en détail les paramètres de synthèse adoptés. Les titanates sont constitués d'un mélange de nanosphères et de nanorubans en proportion variable. Un recuit à  $400^\circ\text{C}$  suffit à transformer complètement l'acide titanique en  $\text{TiO}_2$ ; les nanosphères se condensent en  $\text{TiO}_2$  anatase, les nanorubans en

$\text{TiO}_2(\text{B})$ . Les surfaces spécifiques sont proches pour les 3 composés, respectivement 100, 102 et  $110 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les échantillons 1, 2 et 3.

Trois techniques de caractérisation sont comparées : la diffraction des rayons X, les mesures électrochimiques au sein de batteries lithium-métal et la spectroscopie Raman (Figure 6).



**Figure 6:** Caractéristiques de  $\text{TiO}_2$  obtenues par (a) diffraction des rayons X, (b) mesures électrochimiques et (c) spectroscopie Raman. PC100 se réfère au  $\text{TiO}_2$  anatase Millenium PC 100. (1), (2) et (3) se réfèrent aux composés 1, 2 et 3 (Voir annexe 1). A et B renvoient aux variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement.

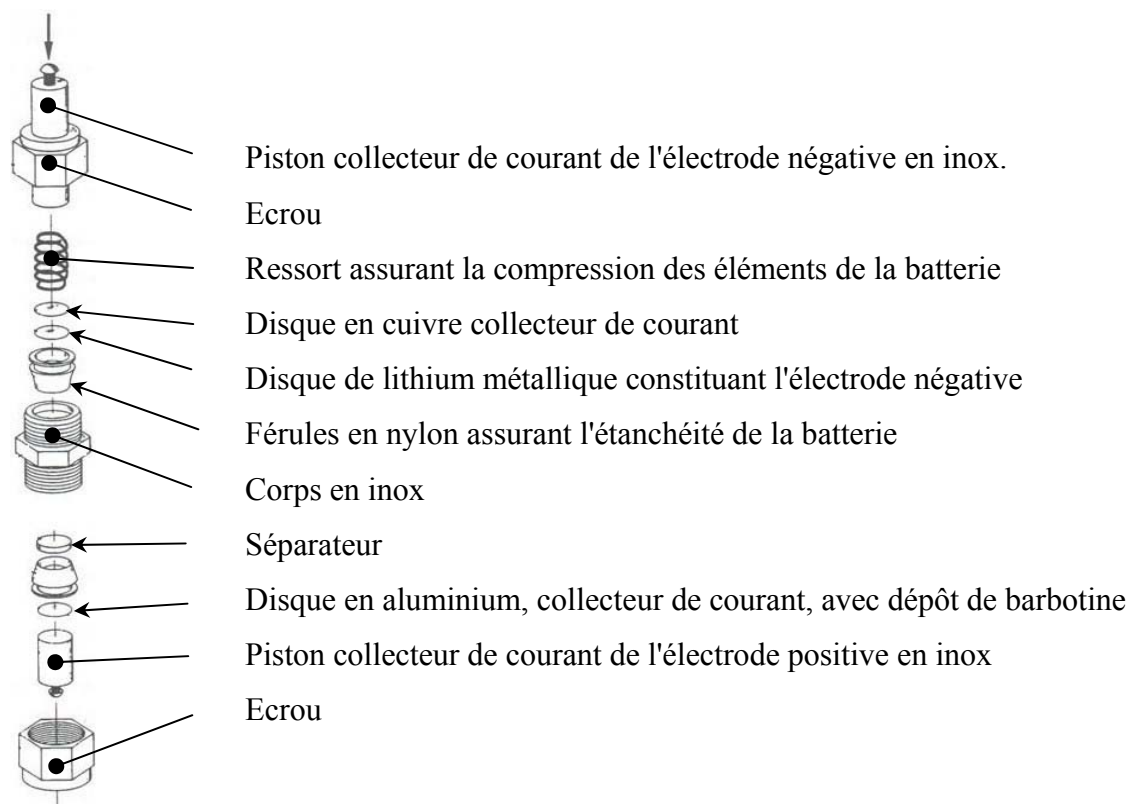
Les diagrammes de diffraction des rayons X sont présentés sur la figure 6(a). Les deux variétés détectées sont l'anatase et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  avec un ratio anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  décroissant de l'échantillon 1 à l'échantillon 3. Le diagramme de diffraction des rayons X du  $\text{TiO}_2$  anatase (Millenium PC100) est présenté pour comparaison. Les deux pics majeurs de l'anatase indexés (101) et (200) situés à  $2\theta_{101}^A = 25,4^\circ$  et  $2\theta_{200}^A = 48,1^\circ$  (JCPDS 89-4921) sont proches des pics (110) et (020) du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  situés à  $2\theta_{110}^B = 25,0^\circ$  et  $2\theta_{020}^B = 48,7^\circ$  (JCPDS 35-0088). Ceci complique la détection d'anatase en faible proportion (Echantillon 3). De plus, la largeur des raies de diffraction liée à la taille nanométrique des particules rend difficile la quantification de chaque variété par affinement Rietveld. Celui-ci conduit, en effet, à un pourcentage d'anatase peu précis de  $10\% \pm 3\%$  (résultats non exposés), la valeur de 10% correspondant au seuil de détection classiquement admis par diffraction des rayons X. L'incertitude élevée est liée, à la fois, aux dimensions nanométriques des composés, et aux variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Ainsi, l'étalonnage des intensités de la spectroscopie Raman par la diffraction des rayons X n'a pas été retenue.

## 2.2. Quantification par électrochimie

### 2.2.1. Dispositif expérimental

Les tests électrochimiques sont obtenus avec un équipement Mac-Pile (BioLogic), utilisant une cellule à deux électrodes. Le schéma de la batterie est présenté figure 7. L'électrode négative est composée de lithium métallique déposé sur un disque de cuivre. L'électrode positive est composée d'un disque d'aluminium de section  $0,85 \text{ cm}^2$  jouant le rôle de collecteur de courant et sur lequel est déposée une barbotine, constituée d'un mélange de  $\text{TiO}_2$ , de noir de carbone (noir d'acétylène) et de polyfluorure de vinylidène (PVDF) dans les rapports massiques suivants: 71:25:6. Le noir d'acétylène permet d'améliorer la conductivité électrique. Le PVDF assure le rôle de liant. Le seul matériau actif vis-vis des ions lithium de l'électrolyte est le  $\text{TiO}_2$ . Chaque électrode contient entre 2,0 et 3,5 mg de  $\text{TiO}_2$ . L'électrolyte utilisé est composé d'un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$   $1 \text{ mol.L}^{-1}$  dissout dans une solution organique de carbonate d'éthylène et de carbonate de diéthylène (Merck), dans le rapport molaire 1:1. Un séparateur en fibre de verre permet d'éviter les courts-circuits. La figure 7 présente l'assemblage de la batterie.



**Figure 7: Schéma de la batterie lithium métal de type swagelock.**



### 2.2.2. Etude par électrochimie

L'estimation du ratio  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est possible en dénombrant les ions lithium interagissant avec chacune des variétés. Alors que le  $\text{TiO}_2$  anatase est connu pour son plateau de décharge (insertion de lithium dans le  $\text{TiO}_2$ ) à 1,75V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  de  $\text{Li}_{0,05}\text{TiO}_2$  à  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ ,<sup>27,28</sup> le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  présente des potentiels formels compris entre 1,5V et 1,6V.<sup>29,30</sup> La figure 6(b) présente les profils de potentiels des 3 échantillons comparés au  $\text{TiO}_2$  anatase (Millenium PC100). Quatre pics sont détectés durant la décharge: à 1,50V et 1,59V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  attribués au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , à 1,75V lié à l'anatase et entre 2,0V et 2,2V, intensité inexplicée pour le moment mais qui semble être indépendante du ratio anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

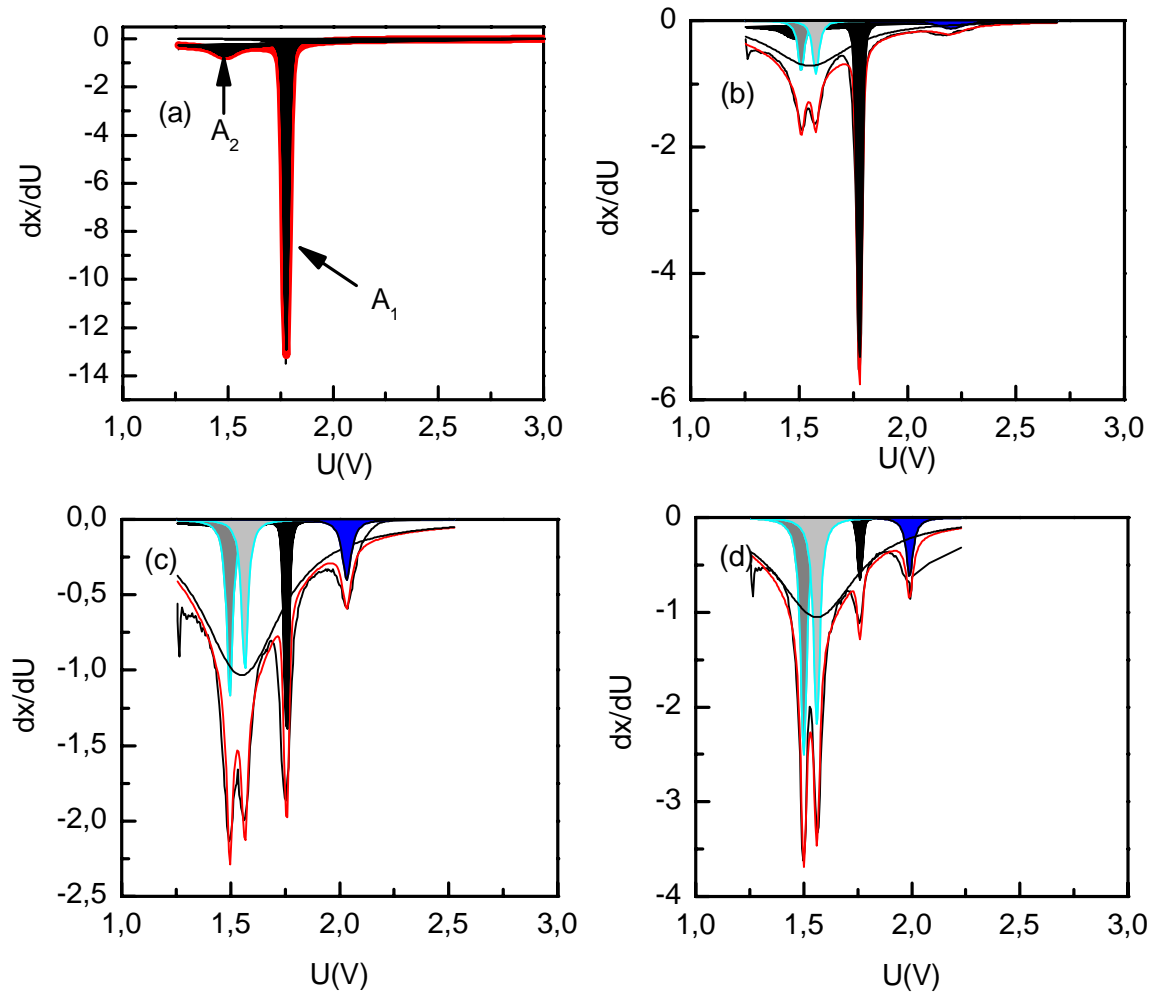
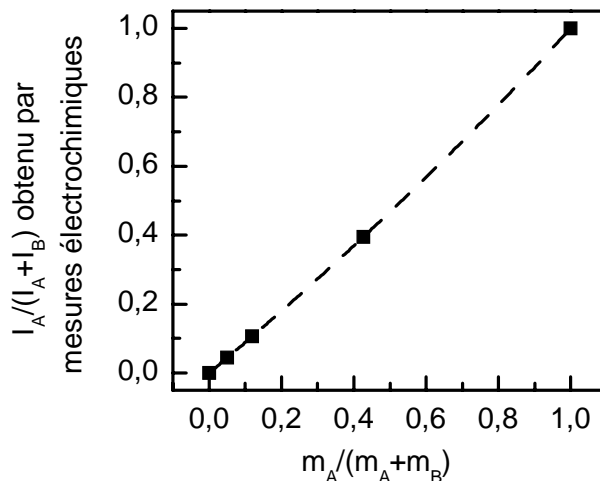


Figure 8 : Mesures électrochimiques au sein de batteries lithium métal réalisées sur 3 échantillons de  $\text{TiO}_2$  entre 1.25V et 2.5V ainsi que sur l'anatase PC100. De gauche à droite : échantillons (a) PC100, (b) (1), (c) (2) et (d) (3). Les aires en noir plein correspondent à l'anatase, celles en bleu sont indéterminées et les aires en gris plein ainsi que l'aire en noir non plein sont associées au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Cependant, afin d'évaluer au mieux les intensités correspondantes à chacune des variétés, non pas 4 mais 6 pics (3 pour le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , 2 pour l'anatase et 1 pour  $U > 2,0\text{V}$ ) sont nécessaires comme le montre la figure 8.

Deux pics obtenus par le PC100 et affinés par des fonctions pseudo-voigt définissent le comportement électrochimique de l'anatase. Ils sont localisés à 1,75V et 1,40V et présentent des aires  $I_{A1}(1,75\text{V}) = 0,53$  et  $I_{A2}(1,40\text{V}) = 0,19$  (Figure 8 (a)). Il est probable que le pic  $A_1$  soit lié à l'intercalation d'ions  $\text{Li}^+$  dans le volume de l'anatase et que le pic large  $A_2$  soit lié à un stockage de surface. La quantité totale d'ions  $\text{Li}^+$  stockée est de  $0,72 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  dans l'anatase PC100, ce qui est en accord avec les valeurs classiquement reportées dans la littérature.<sup>17,18</sup> La forme des pics et le ratio entre leurs aires sont conservés lors de l'extraction de la composante anatase dans les affinements des échantillons (1), (2) et (3) (Figures 8(b,c,d)). Le stockage de lithium au sein du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est déterminé à l'aide de 3 Lorentziennes, 2 fines ( $\omega = 0,035 \text{ V}$ ) et une large ( $\omega = 0,44 \text{ V}$ ). Les ratios  $I_A/(I_A+I_B)$  où  $I_A$  et  $I_B$  sont les aires associées à l'anatase et au  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement déduites des affinements des mesures électrochimiques sont de 4,4%, 10,6% et 39,4% pour les échantillons (3), (2) et (1). En supposant que  $0,72 \text{ Li}^+ / \text{Ti}$  et  $0,82 \text{ Li}^+ / \text{Ti}$  sont insérés dans l'anatase et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement entre 2,5V et 1,25V au premier cycle, les pourcentages massiques d'anatase, déduits de la relation décrite ci-dessous, sont de 5%, 12% et 43% pour les échantillons (3), (2) et (1) respectivement, soit 95%, 88% et 57% de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (Figure 9).



**Figure 9 :  $I_A/(I_A+I_B)$  obtenu par électrochimie en fonction du pourcentage d'anatase.  $I_A$  et  $I_B$  se réfèrent aux intensités de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement.**

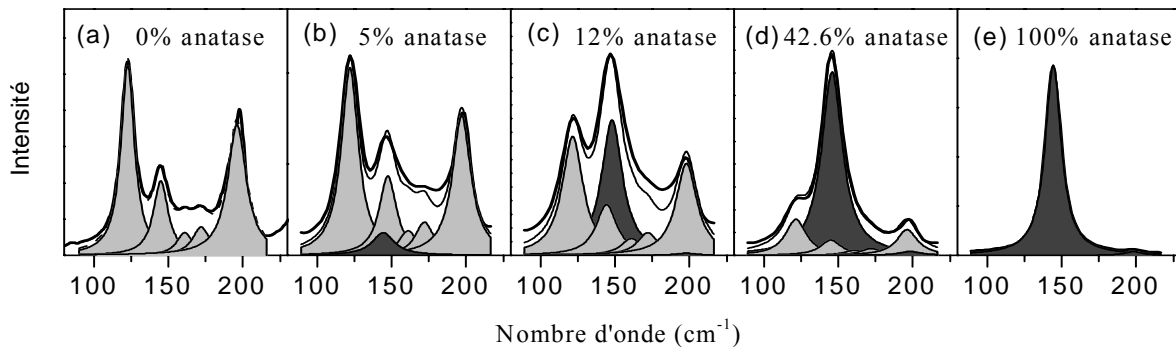
La relation liant  $y = I_A/(I_A+I_B)$  à  $x = m_A/(m_A+m_B)$  est définie par  $y = k_E x / (1 + (k_E - 1)x)$  où  $k_E$  est le nombre de lithium inséré par Ti dans l'anatase sur le nombre de lithium inséré par Ti dans

le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , soit  $k_E = 0,72/0,82 = 0,87$ . (voir annexe 1). Le paramètre  $k_E$  peut être assimilable au facteur de sensibilité électrochimique de l'anatase par rapport au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

## 2.3. Spectroscopie Raman

### 2.3.1. Etalonnage

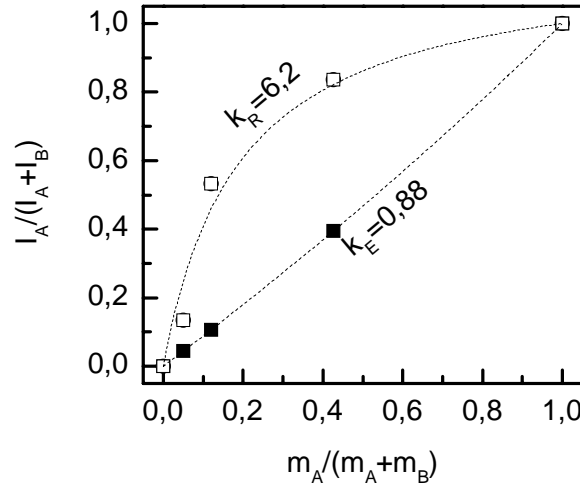
De la même façon que lors des mesures électrochimiques, la spectroscopie Raman a été utilisée pour analyser le ratio anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  des 3 échantillons. Le  $\text{TiO}_2$  de variété anatase présente 6 modes de vibration actifs en Raman (144, 197, 399, 513, 519 et 639  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>18</sup> Le pic le plus intense est localisé à 144  $\text{cm}^{-1}$ . Le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  possède 18 modes de vibration actifs en Raman.<sup>17</sup> Le pic le plus intense apparaît à 123  $\text{cm}^{-1}$ . Afin de calibrer les intensités relatives des différents pics, la variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , contenant des cristallites micrométriques, a été synthétisé selon la méthode développée par R. Marchand et al.<sup>23</sup> Son spectre Raman est présenté sur la figure 10(a).



**Figure 10 : Spectres Raman de cinq  $\text{TiO}_2$  correspondant aux variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . (a)  $\text{TiO}_2(\text{B})$  pur, (b) échantillon 3, (c) échantillon 2, (d) échantillon 1 et (e) PC100. Les aires hachurées en gris clair et gris foncé correspondent à des modes de vibration appartenant respectivement au  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et à l'anatase.**

Entre 80 et 216  $\text{cm}^{-1}$ , les intensités normalisées des 5 modes de vibration situés à 123, 145, 161, 172 et 196  $\text{cm}^{-1}$  et de forme Lorentzienne, sont respectivement de 1; 0,43; 0,14; 0,19 et 0,94. Quant à l'anatase PC100, il présente 2 pics à 144  $\text{cm}^{-1}$  et 197  $\text{cm}^{-1}$  d'intensité normalisée 1 et 0,02 respectivement (Figure 10(e)). En respectant ces intensités relatives, nous avons extrait les contributions de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de chacun des spectres (Figures 10(b,c,d)). Les ratios  $I_A/(I_A+I_B)$ , où  $I_A$  et  $I_B$  sont les intensités diffusées par les pics de l'anatase à 145  $\text{cm}^{-1}$  et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  à 123  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, ont été tracés en fonction du pourcentage massique de l'anatase déduit de l'analyse électrochimique (Figure 11). Les largeurs à mi-hauteur sont

de  $11 \text{ cm}^{-1}$  pour le composé micrométrique et compris entre  $14$  et  $17 \text{ cm}^{-1}$  pour les composés nanométriques.



**Figure 11 :**  $I_A/(I_A+I_B)$  obtenu par spectroscopie Raman (carrés blancs) et par électrochimie (carrés noirs) en fonction du pourcentage d'anatase obtenu par électrochimie.  $I_A$  et  $I_B$  se réfèrent aux intensités de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement,  $k_R$  et  $k_E$  aux facteurs de sensibilité de l'anatase par Raman et électrochimie respectivement.

La forme de la courbe peut être affinée en considérant que les raies à  $145 \text{ cm}^{-1}$  et  $123 \text{ cm}^{-1}$  sont régies par  $I_A = \sigma_A m_A$  et  $I_B = \sigma_B m_B$  où  $m_A$  et  $m_B$  sont les pourcentages massiques d'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement.  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  sont les facteurs de diffusion des raies à  $145 \text{ cm}^{-1}$  de l'anatase et à  $123 \text{ cm}^{-1}$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . L'expression des intensités conduit à la relation  $y = k_R x / (1 + (k_R - 1)x)$  avec  $y = I_A/(I_A+I_B)$ ,  $x = m_A/(m_A+m_B)$  et  $k_R = \sigma_A/\sigma_B$ . Cette équation est identique à celle mentionnée au paragraphe précédent portant sur l'étude par électrochimie. La valeur importante de la constante  $k_R = 6,2$ , déduite de l'affinement, explique la raison pour laquelle la présence d'une faible quantité d'anatase mélangée au  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a une influence notable sur le spectre Raman. Il est cependant délicat de fournir une explication concernant la valeur de  $k_R$ . Toutefois, deux explications peuvent être avancées. Premièrement, l'intensité diffusée par le  $\text{TiO}_2$  anatase est concentrée au travers de 6 pics seulement, tandis qu'elle est distribuée sur 18 raies pour le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . En particulier, l'intensité diffusée par la raie de l'anatase à  $145 \text{ cm}^{-1}$  compte pour 64 % de l'intensité totale diffusée entre  $80$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , alors que la raie du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  à  $123 \text{ cm}^{-1}$  ne compte que pour 12%. Deuxièmement, la puissance Raman diffusée  $P(\nu_d)$  est définie par la relation  $P(\nu_d) = N \cdot \sigma_{\text{eff}} \cdot I(\nu_i)$  où  $I(\nu_i)$  est l'intensité incidente de nombre d'onde  $\nu_i$ ,  $\sigma_{\text{eff}}$  est la section efficace de diffusion, et  $N$  est le nombre de sites de diffusion. A volume égal, la plus faible densité massique du  $\text{TiO}_2(\text{B})$

engendre une densité de sites diffusionnels plus petite que dans l'anatase et contribue ainsi à diminuer légèrement l'intensité diffusée par le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Ainsi, la spectroscopie Raman est une technique très sensible pour la détection d'anatase. La connaissance de  $k_R$  rend maintenant possible la quantification des variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  qui s'exprime simplement par la relation suivante :

$$x = \%anatase = \frac{y}{6,2 - 5,2 \cdot y} = 1 - \%TiO_2(B) \quad \text{où } y = I_A/(I_A + I_B). \text{ La mise en œuvre de cette}$$

quantification est grandement facilitée car la préparation des échantillons pour l'analyse par spectroscopie Raman est très simple par rapport à la préparation d'une électrode.

### 2.3.2. Limites

Le paragraphe précédent a pointé l'intérêt de la spectroscopie Raman pour la quantification du rapport anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Pour les trois échantillons intermédiaires que nous venons de présenter, le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  constituait la variété majoritaire. Lorsque le ratio anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  devient élevé, la quantification perd en fiabilité, le spectre de la variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$  devenant difficile à extraire du spectre expérimental. En effet, la relation

$$\%anatase = \frac{y}{k_R + (1 - k_R) \cdot y} \quad \text{où } y = I_A/(I_A + I_B) \text{ peut s'écrire } \%TiO_2(B) = \frac{y'}{\frac{1}{k_R} + (1 - \frac{1}{k_R}) \cdot y'} \quad \text{où } y' = I_B/(I_A + I_B).$$

Le facteur de sensibilité pour la détection du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dans un mélange  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est, par conséquent, largement inférieur à 1 ( $1/k_R = 0,16$ ).

En résumé, pour les composés à faible rapport anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , la quantification par spectroscopie Raman est judicieuse, pour des rapports  $> 0,5$ , les mesures par électrochimie sont davantage fiables.

## 3. Application : diagrammes ternaires

Deux jeux d'échantillons de titanate, étudiés au chapitre II, vont être placés dans un diagramme morphologique ternaire nanotube/nanoruban/nanosphère dont la méthode est décrite dans un premier temps. Le premier jeu de titanate correspond aux échantillons 1 à 8 du § 1 du chapitre II, des nanotubes (échantillon 1) aux nanorubans (échantillon 8). Le second jeu correspond aux échantillons nommés "*a*", "*b*", "*c*" et "*d*" du § 2 du chapitre II, composés de nanorubans mélangés en proportion variable à des nanosphères.

### 3.1. Description de la méthode

Quatre morphologies de titanate ont été observées : les nanotubes, les semi-nanotubes, les nanorubans et les nanosphères. Les semi-nanotubes peuvent être considérés comme des composés intermédiaires, entre les nanotubes et les nanorubans. Suivant leur composition, chaque titanate doit pouvoir ainsi être placé dans un diagramme morphologique ternaire nanotube/nanoruban/nanosphère. En fait, il nous faut trouver trois équations de manière à déterminer les trois inconnues que sont les proportions de nanosphère ( $NS$ ), de nanotubes ( $NT$ ) et de nanorubans ( $NR$ ) présents dans les titanates.

Après échange ionique et recuit à  $400^\circ C$ , les nanosphères se transforment en  $TiO_2$  anatase et les nanorubans en  $TiO_2(B)$ . Formellement, ce résultat conduit à l'équation :

$$(1) \left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{400^\circ C} = \frac{NS}{NR}$$

A  $500^\circ C$ , les nanotubes se transforment en  $TiO_2$  anatase. Enfin, la transformation des semi-nanotubes a lieu en deux étapes. A  $400^\circ C$ , une première partie de l'acide titanique se transforme en  $TiO_2(B)$ . A  $500^\circ C$ , la seconde partie se transforme en  $TiO_2$  anatase. Ainsi, à  $500^\circ C$ , l'anatase provient des nanosphères transformés à  $400^\circ C$  et des nanotubes d'acide titanique, d'où l'équation :

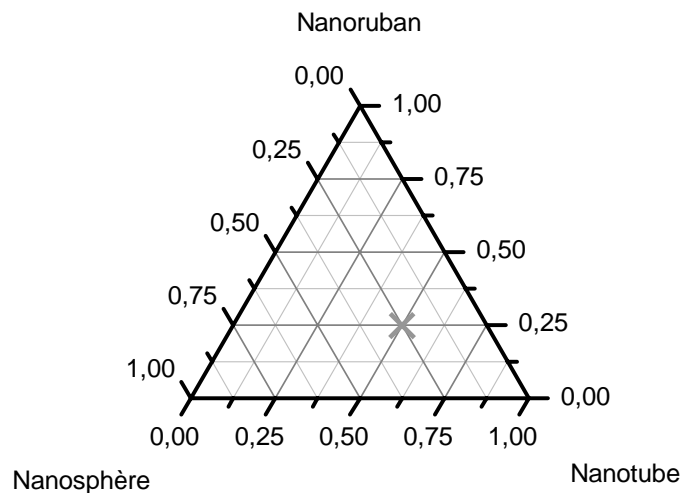
$$(2) \left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{500^\circ C} = \frac{NS + NT}{NR}$$

Enfin, la troisième équation s'écrit : (3)  $NS + NT + NR = I$

La résolution de ce système d'équations à trois inconnues conduit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} NR = \frac{1}{\left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{500^\circ C} + 1} \\ NS = \frac{\left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{400^\circ C}}{\left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{500^\circ C} + 1} \\ NT = \frac{\left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{500^\circ C} - \left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{400^\circ C}}{\left( \frac{\%Anatase}{\%TiO_2(B)} \right)_{500^\circ C} + 1} \end{array} \right.$$

La figure 12 présente un exemple d'application de cette méthode où le titanate de sodium représenté par une croix sur le diagramme morphologique ternaire *nanosphère/nanotube/nanoruban*, est issu de la synthèse de type "Kasuga". Sur cet exemple, après échange ionique et recuit, les rapports  $\frac{\% \text{Anatase}}{\% \text{TiO}_2(\text{B})}$  sont de 1 et 3 à 400°C et 500°C respectivement. D'après les équations présentées ci-dessus,  $NR = 25\%$ ,  $NS = 25\%$  et  $NT = 50\%$ .



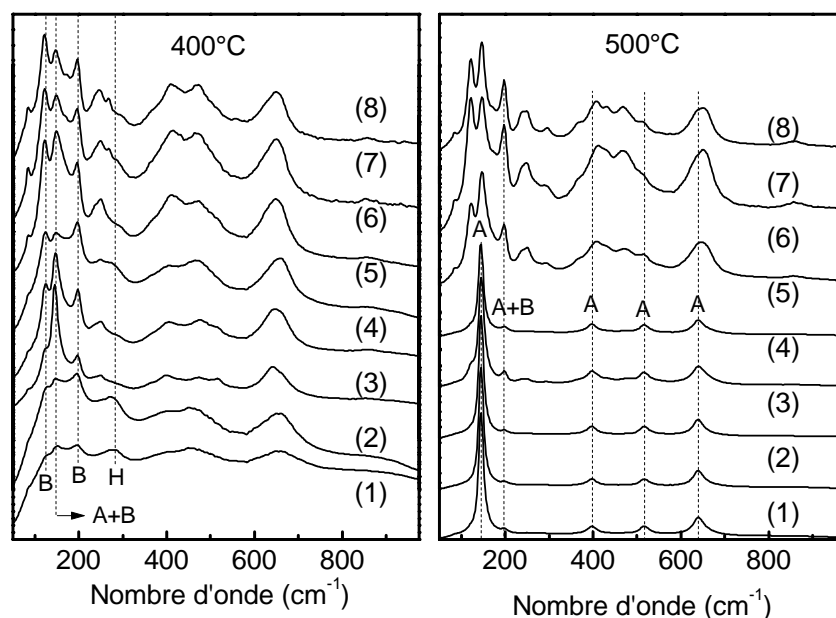
**Figure 12 : Diagramme morphologique ternaire des titanates. La croix représente un échantillon contenant 25% et 50% de pseudo-lépidocrocite se transformant, après échange ionique et recuit, comme les nanorubans et comme les nanotubes respectivement, et 25% de nanosphères.,**

Dans la première partie de ce chapitre IV, nous avons vu que la quantification du rapport  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est possible de deux manières, par électrochimie et par spectroscopie Raman. Les sensibilités des deux techniques face aux deux variétés étant différentes, on utilisera la spectroscopie Raman, mieux adaptée, pour des faibles rapports ( $<0,5$ ), et l'électrochimie pour les rapports plus élevés ( $\geq 0,5$ ).

## 3.2. Des nanotubes aux nanorubans

### 3.2.1. Description qualitative des spectres Raman à 400°C et 500°C

Les spectres des échantillons 1 à 8 après échange ionique et recuit sont tracés sur la figure 13. A 400°C, la signature de l'acide titanique, visible notamment par la raie large à 270  $\text{cm}^{-1}$  et repérée par la lettre **H**, est évidente pour les composés 1 et 2. Seul un épaulement plus ou moins important est présent pour les composés 3, 4 et 5. L'épaulement observé proche de ce nombre d'onde peut aussi être lié à un mode de vibration du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , présent à 295  $\text{cm}^{-1}$  (composés 6,7 et 8).



**Figure 13 : Spectres Raman des échantillons 1 à 8 du § 1 du chapitre II, des nanotubes (échantillon 1) aux nanorubans (échantillon 8) après échange ionique et recuit à (a) 400°C et (b) à 500°C.**

A 500°C, les spectres des échantillons 1 à 5 sont proches de l'anatase pur. Une partie importante de l'anatase à 500°C est donc apparue entre 400°C et 500°C, liée à la transformation de l'acide titanique résiduel à 400°C. Après échange ionique et recuit, les semi-nanotubes de titanate (échantillon (5)) ont donc un comportement proche de celui des nanotubes faiblement cristallisés (échantillon (1)). La présence de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , visible à 400°C par les raies à 123  $\text{cm}^{-1}$  et 198  $\text{cm}^{-1}$  (lettre **B**), dont la proportion est conservée à 500°C (épaulement à 123  $\text{cm}^{-1}$ ), distingue cependant les semi-nanotubes des nanotubes. Comme les spectres des échantillons (4) et (5) sont relativement semblables, le composé (4), appelé *nanotubes à paroi épaisse* dans le chapitre II, s'apparenterait davantage à des semi-nanotubes.



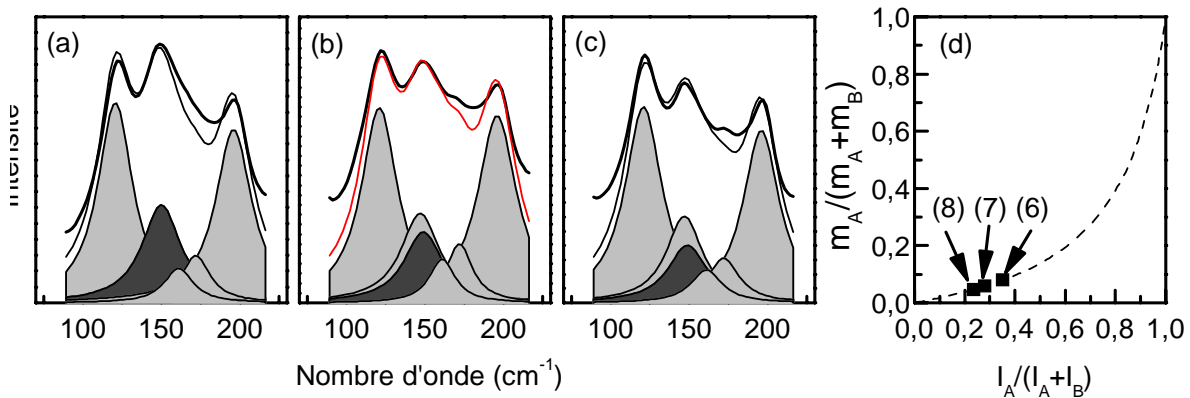
Enfin, les composés 3 et 4 possèdent une proportion d'anatase non négligeable dès  $400^\circ\text{C}$ , repérée par la raie à  $145\text{ cm}^{-1}$  (lettre A sur la figure 13), associée à la transformation des nanosphères.

Pour les échantillons 1 à 5, il apparaît que la quantification du rapport  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  n'est pas aisée par spectroscopie Raman. A l'inverse, la proportion de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est importante pour les échantillons 6, 7 et 8, variété dominante, aussi bien à  $400^\circ\text{C}$  qu'à  $500^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2. Quantification des rapports $\text{TiO}_2$ anatase / $\text{TiO}_2(\text{B})$

#### 3.2.2.1. Composés recuits à $400^\circ\text{C}$

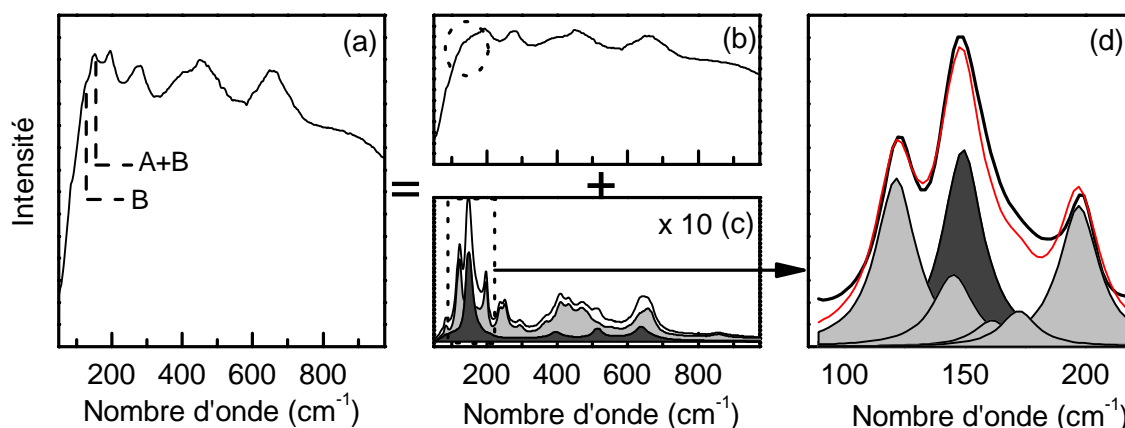
Les échantillons 6, 7 et 8 ne sont composés que de nanosphères et de nanorubans. Ainsi, après échange ionique et recuit à  $400^\circ\text{C}$ , seules deux contributions composent les spectres Raman, la variété anatase découlant de la transformation des nanosphères et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  provenant des nanorubans. La décomposition de chacun des spectres est présentée sur la figure 14.



**Figure 14 : Spectres Raman des échantillons (a) 6, (b) 7 et (c) 8, après échange ionique et recuit à  $400^\circ\text{C}$ . En gris foncé, raie de l'anatase à  $145\text{ cm}^{-1}$ , en gris clair, raies du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . (d) Relation entre  $I_A/(I_A+I_B)$ , où  $I_A$  et  $I_B$  sont les aires à  $145\text{ cm}^{-1}$  et  $123\text{ cm}^{-1}$  pour respectivement l'anatase et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , et le pourcentage d'anatase donné par  $m_A/(m_A+m_B)$ . En pointillé est représentée la courbe d'étalonnage liant  $I_A/(I_A+I_B)$  à  $m_A/(m_A+m_B)$ .**

D'après la relation  $\%anatase = \frac{y}{6,2-5,2.y}$  déterminée au § 2.3.1 où  $y = I_A/(I_A+I_B)$ , la détermination des aires  $I_A$  et  $I_B$  à  $145\text{ cm}^{-1}$  et  $123\text{ cm}^{-1}$  pour respectivement l'anatase et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  permet d'accéder aux pourcentages d'anatase des échantillons 6, 7 et 8 (Figure 14(d)). Ils sont respectivement de 8%, 6% et de 5%.

La quantification du rapport  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  des échantillons 1 à 5 recuits à  $400^\circ\text{C}$  par spectroscopie Raman est compliquée par la présence d'acide titanique non transformée pour les nanotubes et les semi-nanotubes. Les contributions de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sont alors déterminées par une autre méthode, explicitée pour l'échantillon 1 (Figure 15). Du spectre expérimental (Figure 15(a)) est soustraite une certaine quantité du spectre du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  telle que l'épaule à  $123\text{ cm}^{-1}$  du spectre qui en résulte disparaisse. La même procédure est réalisée avec l'anatase de sorte que la bosse vers  $149\text{ cm}^{-1}$  disparaisse après soustraction (Figure 15(b)).<sup>v</sup> Les quantités soustraites définissent les contributions du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et de l'anatase (Figure 15(c)), l'affinement entre  $90$  et  $216\text{ cm}^{-1}$  est alors possible (Figure 15(d)).



**Figure 15 : Spectre Raman de l'échantillon 1 après échange ionique et recuit à  $400^\circ\text{C}$ , (a) avant et (b) après soustraction des contributions de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dont la somme est donnée en (c). En gris foncé, contribution de l'anatase, en gris clair, contribution du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . (d) Affinement de la zone  $90\text{-}216\text{ cm}^{-1}$ .**

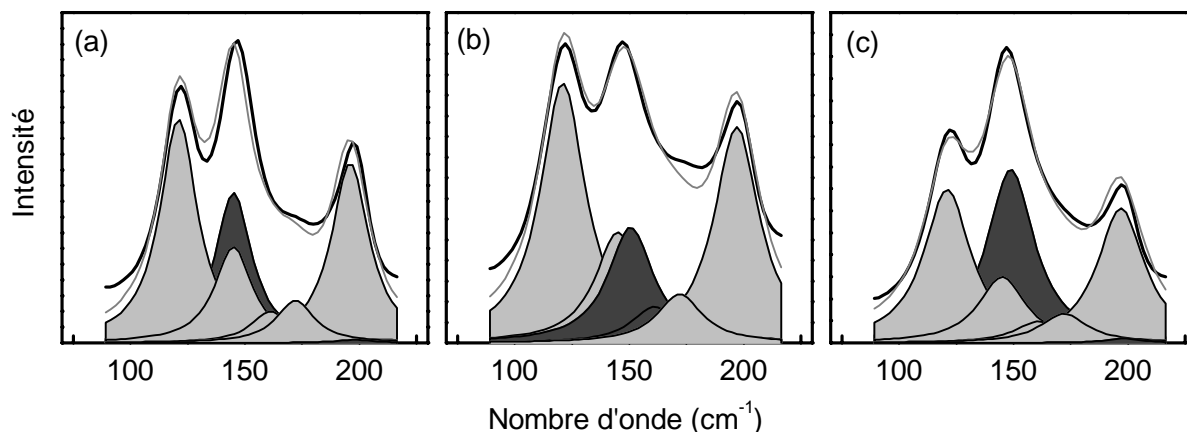
Les rapports  $m_A/(m_A+m_B)$  déduits de la décomposition des spectres soustraits, sont de 16%, 9%, 38%, 18% et 3% pour les échantillons 1 à 5 respectivement. Cette dernière valeur est sans doute peu précise, mais elle permet d'avoir une indication sur la très faible proportion d'anatase.

### 3.2.2.2. Composés recuits à $500^\circ\text{C}$

Les affinements des spectres des échantillons 6, 7 et 8 recuits à  $500^\circ\text{C}$  sont présentés sur la figure 16. Les pourcentages de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sont de 86%, 93% et 91% pour respectivement

<sup>v</sup> Le nombre d'onde de la raie principale  $E_g(1)$  vers  $145\text{ cm}^{-1}$  augmentent lorsque la taille des cristallites d'anatase diminue (voir Annexe 2 du chapitre III). Comme les cristallites d'anatase formée à  $400^\circ\text{C}$  sont de petites tailles, l'anatase millenium PC500 ( $S_{\text{BET}} > 250\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) a donc été utilisé pour déterminer la contribution de l'anatase au spectre de l'échantillon recuit à  $400^\circ\text{C}$ . Sa raie principale  $E_g(1)$  est à  $\nu = 149\text{ cm}^{-1}$ .

les échantillons 6, 7 et 8. Ces valeurs sont proches de celles obtenues après recuit à  $400^\circ\text{C}$  (92%, 94% et 95%). La proportion d'acide titanique non transformé à  $400^\circ\text{C}$  est donc faible.



**Figure 16 : Décomposition des spectres des échantillons (a) 6, (b) 7 et (c) 8 recuits à  $500^\circ\text{C}$ . En gris clair et gris foncé, contributions du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et de l'anatase respectivement. La somme est affichée en trait gris.**

Les spectres Raman des échantillons 1 à 5 recuits à  $500^\circ\text{C}$  ne permettent pas d'extraire correctement la contribution du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , en raison de la présence majoritaire de l'anatase. Cependant, alors que la région spectrale  $90\text{--}216\text{ cm}^{-1}$  est utilisée pour la quantification, l'intervalle  $200\text{--}350\text{ cm}^{-1}$  est intéressant pour sonder la présence de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  car il est dépourvu de mode de vibration de l'anatase. Ainsi, les raies à  $236$ ,  $251$  et  $295\text{ cm}^{-1}$  montrent la présence de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en faible proportion sur les échantillons 1, 4 et 5 (Figure 17(a)). Les échantillons 2 et 3 semblent être dépourvus de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Pour la quantification, les mesures par électrochimie ont donc été réalisées de manière analogue à celles présentées au § 2.2 *Quantification par électrochimie*. Les capacités incrémentales sont présentées sur la figure 17(b).

La signature du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est faible pour l'ensemble des composés. Bien qu'approximative, l'approche suivante a été conduite. En supposant (1) qu'entre  $3,0\text{ V}$  (potentiel initial) et  $1,68\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ,  $0,53\text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  sont insérés dans l'anatase, et (2) qu'entre  $1,68\text{ V}$  et  $1,25\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ,  $0,19\text{ Li}^+$  supplémentaire par  $\text{TiO}_2$  sont stockés dans l'anatase, la proportion restante d'ions  $\text{Li}^+$  peut être attribuée au stockage dans le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Nous obtenons ainsi  $m_B/(m_B+m_A) = 7, 4, 1, 15$  et  $11\%$  du composé 1 au composé 5. Les deux pics qui se dessinent à  $1,52\text{ V}$  et  $1,57\text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  pour le composé 4 explique la quantité plus importante de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

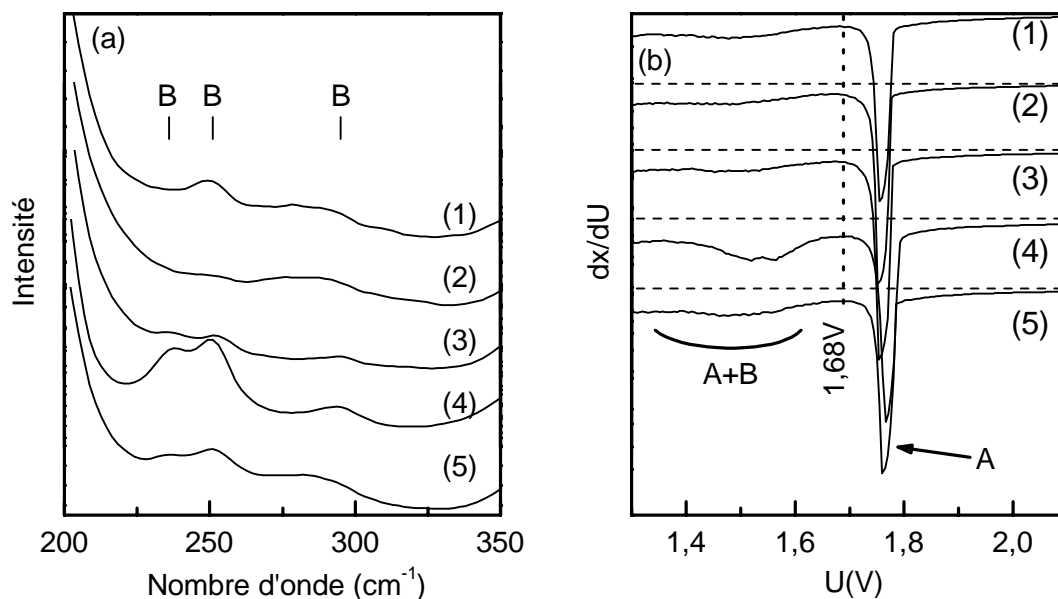


Figure 17 : Capacités incrémentales  $dx/dU$  des échantillons 1 à 5 recuits à  $500^\circ\text{C}$  obtenue à C/48 au sein de batterie lithium métal. A et B se réfèrent aux contributions des variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

### 3.2.2.3. Diagramme ternaire

Les valeurs des quantifications pour les huit composés de  $\text{TiO}_2$  sont rassemblées dans le tableau 4. En appliquant le raisonnement décrit au § 3.1, il est possible d'estimer les fractions de nanorubans, de nanotubes et de nanosphères des titanates.

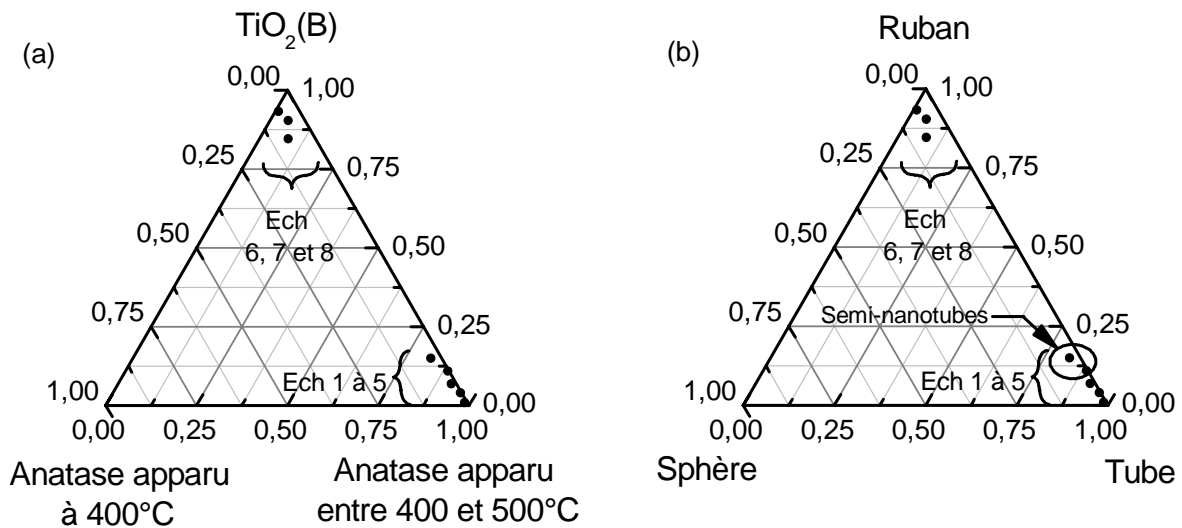
Tableau 4 : Rapports  $m_B/(m_A+m_B)$  des  $\text{TiO}_2$  des échantillons 1 à 8 et les fractions en nanorubans, nanotubes et nanosphères des titanates précurseurs.

|   | $\text{TiO}_2$      |                     | NanoTitanate |      |        |
|---|---------------------|---------------------|--------------|------|--------|
|   | $m_B/(m_A+m_B)$     |                     | RUBAN        | TUBE | SPHERE |
|   | $400^\circ\text{C}$ | $500^\circ\text{C}$ |              |      |        |
| 1 | 0,84                | 0,07                | 0,07         | 0,92 | 0,01   |
| 2 | 0,91                | 0,04                | 0,04         | 0,96 | 0,00   |
| 3 | 0,62                | 0,01                | 0,01         | 0,98 | 0,01   |
| 4 | 0,82                | 0,15                | 0,15         | 0,82 | 0,03   |
| 5 | 0,97                | 0,11                | 0,11         | 0,89 | 0,00   |
| 6 | 0,92                | 0,86                | 0,85         | 0,08 | 0,07   |
| 7 | 0,94                | 0,93                | 0,93         | 0,01 | 0,06   |
| 8 | 0,95                | 0,91                | 0,91         | 0,05 | 0,04   |

La figure 18 présente le diagramme ternaire des dioxydes de titane (Figure 18(a)) et de leurs titanates de sodium (Figure 18(b)) dérivant du tableau 4. Concernant les nanotitanates, le

diagramme de phase est scindé en deux zones. Les échantillons 1 à 5 de morphologies nanotubes et semi-nanotubes composent la première zone. Les nanorubans composent la seconde. Le pourcentage de nanosphères est faible ( $\leq 7\%$ ), quelque soit le composé.

Ces observations montrent, premièrement, que les nanorubans sont la seule morphologie à former en grande proportion du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , les nanotubes et les semi-tubes forment principalement de l'anatase. Deuxièmement, comme la proportion en nanosphères est faible, on en déduit qu'un lavage du titanate après reflux tel que le  $\text{pH} < 12$ , suffit à limiter fortement la formation de nanosphères.



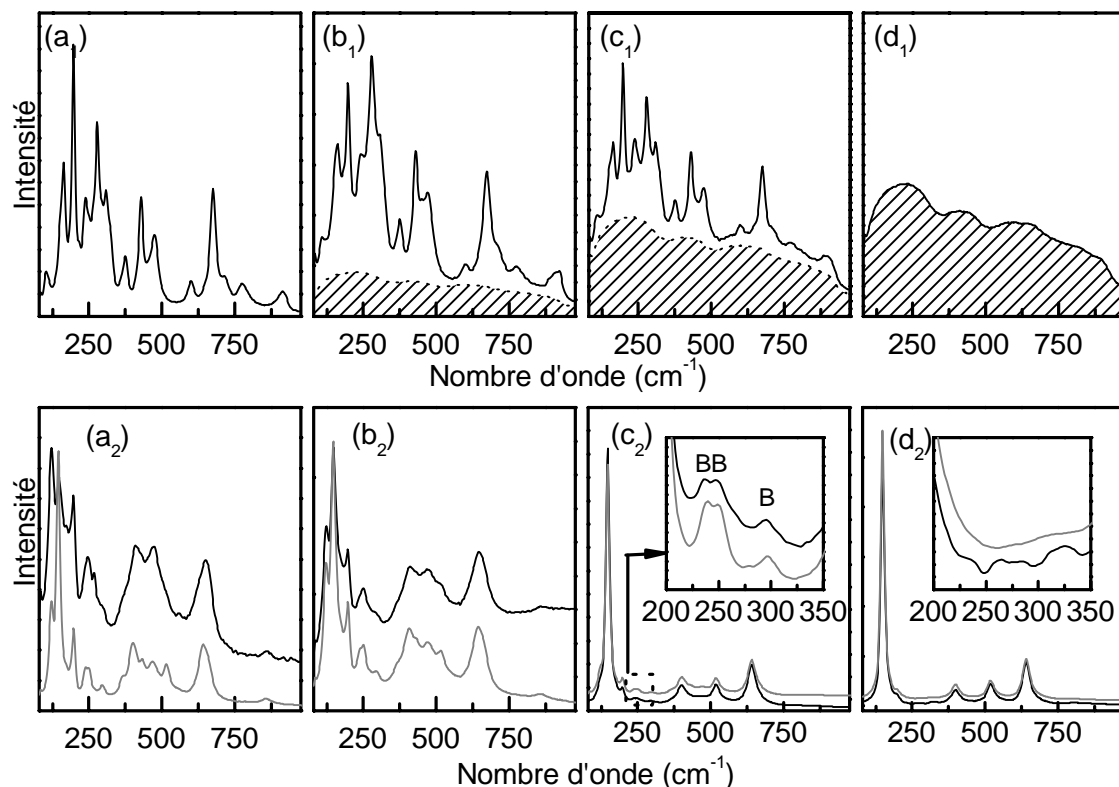
**Figure 18 : (a) Diagramme de phase ternaire des  $\text{TiO}_2$  et (b) diagramme morphologique ternaire de leur titanate de sodium.**

Après avoir placé dans le diagramme de phase ternaire les titanates 1 à 8, composés principalement de tubes, de semi-tubes et de rubans, réalisons la même étude sur les échantillons "a", "b", "c" et "d" du § 2 du chapitre II, composés de nanorubans et de nanosphères.

### 3.3. Quantification du rapport sphère/ruban

#### 3.3.1. Mesures Raman

Les spectres Raman des titanates notés "a", "b", "c" et "d" sont reproduits sur les figures 19 (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub> et d<sub>1</sub>). La partie hachurée est associée aux nanosphères dont la proportion est grandissante de "a" à "d". Après échange ionique et recuit à 400°C, celles-ci se transforment en  $\text{TiO}_2$  anatase, tandis que les nanorubans donnent du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .



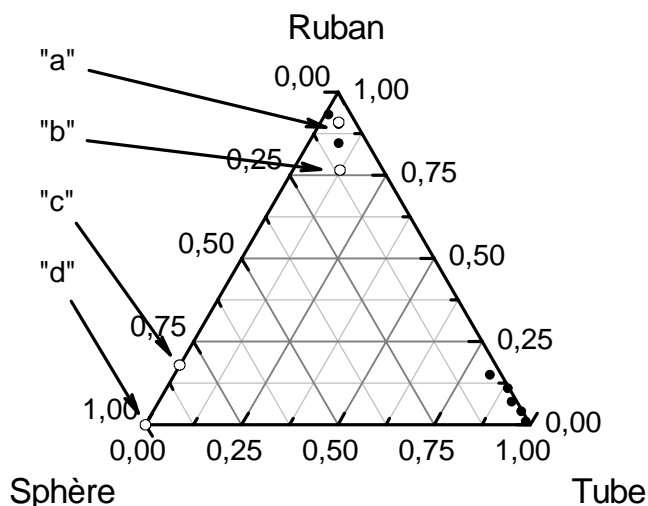
**Figure 19 : Spectres Raman (1) des titanates "a", "b", "c" et "d" du chapitre II, composés de nanosphères (aires hachurées) et de nanorubans (raies fines) en proportions variables, (2) des échantillons après échange ionique et recuit à 400°C (en noir) et à 500°C (en gris).**

Les spectres des 4 échantillons après recuit à 400°C et à 500°C sont présentés sur les figures 19(a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub> et d<sub>2</sub>) en noir et en gris respectivement. La quantité de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  des échantillons "a" et "b" est suffisamment importante pour être extraite des spectres (inserts). Les rapports  $m_B/(m_A+m_B)$  de l'échantillon "a" sont de 95 % et 90 % à 400°C et 500°C respectivement. Pour l'échantillon "b", ils sont de 87 % et 77 % à 400°C et 500°C. Pour les échantillons "c" et "d", les valeurs de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sont trop faibles pour pouvoir réaliser la quantification. Cependant, en regardant attentivement les spectres entre 200  $\text{cm}^{-1}$  et 350  $\text{cm}^{-1}$ , les raies à 236, 251 et 295  $\text{cm}^{-1}$  apparaissent pour l'échantillon "c" mais sont absentes de l'échantillon "d"

(insert des figures 19(c<sub>2</sub>,d<sub>2</sub>)). L'échantillon "**d**" est par conséquent dépourvu de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , aussi bien à 400°C qu'à 500°C. Concernant l'échantillon "**c**", la quantification de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est réalisée en soustrayant à chacun des spectres une certaine quantité de spectre du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de sorte que ces trois pics disparaissent. En comparant l'aire de la raie à 145  $\text{cm}^{-1}$  du spectre de l'anatase restant après soustraction de l'aire de la raie à 123  $\text{cm}^{-1}$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , on en déduit la proportion d'anatase à 82% à 400°C et à 84% 500°C. L'incertitude est cependant relativement grande.

### 3.3.2. Diagramme morphologique ternaire

Les quatre composés sont placés dans le diagramme morphologique ternaire de la figure 20 et sont comparés aux échantillons 1 à 8.



**Figure 20 : Diagramme de phase des titanates de sodium (en noir) échantillons 1 à 8, (en blanc) échantillons "**a**", "**b**", "**c**" et "**d**".**

La proportion de nanorubans est élevée pour les composés "**a**" et "**b**" et celle des nanosphères est importante pour les composés "**c**" et "**d**".

## Conclusion du chapitre IV

Le chapitre IV concerne l'étude de dioxydes de titane nanométriques de variété anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  obtenus à partir des titanates de sodium, et plus particulièrement sur la quantification du rapport  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  par spectroscopie Raman.

Dans une première partie, les résultats découlent d'un travail conjoint entre l'équipe de l'Institut Charles Gerhardt à Montpellier composée de M. Ben Yahia, F. Lemoigno, J.-S. Filhol et M.-L. Doublet pour la partie calculatoire et notre équipe pour la partie expérimentale. Les calculs ont été conduits par DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP afin de traiter au mieux les énergies d'échange et de corrélation. Dans un premier temps, la structure bien connue du  $\text{TiO}_2$  anatase a été correctement résolue. Les résultats sont comparables aux fonctionnelles DFT conventionnelles LDA-CA et GGA-PBE. Les modes de vibration ont été ensuite calculés et comparés aux valeurs expérimentales. Les résultats B3LYP affichent les plus faibles écarts ( $\text{rms} = 10 \text{ cm}^{-1}$ ) confirmant ainsi le choix pertinent de cette fonctionnelle pour la détermination des modes de vibration. Le composé  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a ensuite été étudié. La relaxation de structure a révélé pour la première fois deux environnements du titane, un octaédrique et un pyramidal à base carrée. Les affinements Rietveld par diffraction de rayons X ont confirmé ces environnements. Le calcul des modes de vibration Raman a ensuite été réalisé sur le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Les similitudes entre la position des modes de vibration calculés et ceux issus de la décomposition du spectre expérimental sont encourageantes. De plus, entre  $90$  et  $216 \text{ cm}^{-1}$ , gamme utilisée pour la quantification Raman du rapport anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$ , le nombre de mode calculé est de 5, ce qui permet de justifier la décomposition du spectre expérimental en 5 modes de vibration.

Dans une deuxième partie, l'étalonnage de la spectroscopie Raman pour estimer les rapports  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a été réalisée à l'aide des résultats d'électrochimie. Ensuite, lors de l'étude par spectroscopie Raman, l'équation reliant l'intensité des aires des bandes à  $145 \text{ cm}^{-1}$  et  $123 \text{ cm}^{-1}$  de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement, aux pourcentages d'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , a été obtenue. L'utilisation de la spectroscopie Raman s'avère être une technique judicieuse pour la détection d'anatase. La sensibilité est environ 7 fois plus élevée que l'électrochimie, sa mise en œuvre est également plus aisée. Lorsque l'anatase devient la variété majoritaire, l'extraction de la contribution du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  reste cependant délicate. Les mesures par électrochimie sont alors préférables à la spectroscopie Raman.

Enfin, dans une troisième partie, la spectroscopie Raman et l'électrochimie ont été utilisées afin de quantifier un certain nombre d'échantillons composés d'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .



Les quantifications effectuées à 400°C et 500°C permettent de remonter aux morphologies des titanates précurseurs. Il apparaît que ces derniers peuvent être placés dans un diagramme morphologique ternaire *nanotube/nanoruban/nanosphère* où la morphologie semi-nanotube est intermédiaire entre les nanotubes et les nanorubans. Deux jeux de titanates ont été placés, des échantillons nanotubes/nanorubans et des échantillons nanorubans/nanosphères. Les résultats révèlent premièrement que les composés intermédiaires entre les nanotubes et les nanorubans se transforment principalement en anatase et secondement que la proportion en nanosphère est faible pour les composés nanotubes/semi-nanotubes, et plus importante en présence de nanorubans.

Le chapitre suivant va s'appuyer, dans un premier temps, sur ces résultats afin de placer dans un diagramme ternaire le titanate, qui après échange ionique et recuit donne la proportion de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  la plus élevée, avant de se focaliser sur les propriétés électrochimiques d'insertion d'ions  $\text{Li}^+$  au sein des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

## Annexe 1 : Synthèses des $\text{TiO}_2$

L'échantillon 1 a été obtenu en dispersant 4 g de précurseur d'oxyde de titane hydraté dans 120 mL d'une solution concentrée de soude ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ). La suspension a été versée dans un ballon en téflon de 300mL équipé d'une colonne réfrigérante. Le ballon a été placé ensuite dans un bain d'huile chauffé à  $150^\circ\text{C}$  (température de l'huile). La préparation est agitée vigoureusement. Le temps de réaction a été fixé à 5 jours. La suspension est ensuite rincée à l'eau désionisée. Le solide est séché à  $70^\circ\text{C}$  sous air avant d'être mélangé à une solution diluée d'acide nitrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ce qui permet un échange complet des ions sodium par des protons  $\text{H}^+$ . Le produit est finalement recuit à  $400^\circ\text{C}$  pendant 48h, sous air.

L'échantillon 2 a été obtenu suivant les mêmes conditions que l'échantillon 1 excepté que le temps de réaction a été fixé à 6 jours et le recuit final à  $400^\circ\text{C}$  a été conduit pendant 3h seulement.

L'échantillon 3 a été obtenu en dispersant seulement 2 g de précurseur d'oxyde de titane dans 120 mL d'une solution NaOH concentrée ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ). Le temps de réaction a été fixé à 7 jours. La suspension a été rincée avec de l'eau désionisée et directement mélangée à une solution d'acide nitrique  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  avant d'être chauffée à  $400^\circ\text{C}$  pendant 24h sous air. La synthèse de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  pur a été réalisée suivant la méthode précédemment reportée par Marchand et al.<sup>23</sup> Le matériau de départ  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  a été obtenu en chauffant par voie solide  $\text{KNO}_3$  (Merck) et  $\text{TiO}_2$  (anatase, Prolabo) avec le ratio molaire 1:2 à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 6h. Le solide résultant est broyé dans un mortier en agate. L'échange ionique est ensuite réalisé pendant 3 jours dans  $\text{HNO}_3 < 0.5 \text{ mol L}^{-1}$  ( $10^{-3} \text{ mol K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  dans  $100 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ ). Après filtration, la poudre est chauffée à  $500^\circ\text{C}$  pendant 15h.

## Annexe 2 : Détail du calcul

$y = I_A / (I_A + I_B)$  avec  $I_A = x_A \cdot m_A$  et  $I_B = x_B \cdot m_B$  avec  $x_A = 0,72$  et  $x_B = 0,82$

d'où,  $y = x_A \cdot m_A / (x_A \cdot m_A + x_B \cdot m_B)$

En simplifiant l'expression en posant  $m_A + m_B = 1$ , on a donc :

$y = x_A \cdot m_A / (x_A \cdot m_A + x_B \cdot (1 - x_A)) = x_A \cdot m_A / ((x_A - x_B) \cdot m_A + x_B)$  et  $x = \%anatase = m_A / (m_A + m_B) = m_A$  ;

d'où, avec  $k_E = x_A / x_B$ , l'expression devient  $y = x_A \cdot x / ((x_A - x_B) \cdot x + x_B) = k_E \cdot x_B \cdot x / (k_E \cdot x_B - x_B) \cdot x + x_B = k_E \cdot x / (k_E - 1) \cdot x + 1$

Et finalement,  $y = k_E \times \%anatase / (1 + (k_E - 1) \times \%anatase)$

## Annexe 3 : Polarisation des modes $A_g$

Deux types de mode de vibration sont actifs en Raman, nommés d'après la théorie des groupes,  $A_g$  et  $B_g$ . Le Tableau 5 présente la table de caractère du groupe ponctuel  $\mathcal{C}_{2h}$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Les notations E,  $C_2$ , i et  $\sigma_h$  correspondent aux éléments de symétrie du groupe. Les valeurs du tableau sont les traces des matrices<sup>vi</sup> des représentations irréductibles des éléments de symétrie. "1" signifie que le mode est invariant par l'opération de symétrie, "-1" qu'il est antisymétrique. Ainsi, les modes  $A_g$  sont totalement symétriques. Les modes  $B_g$  sont invariants uniquement par inversion.

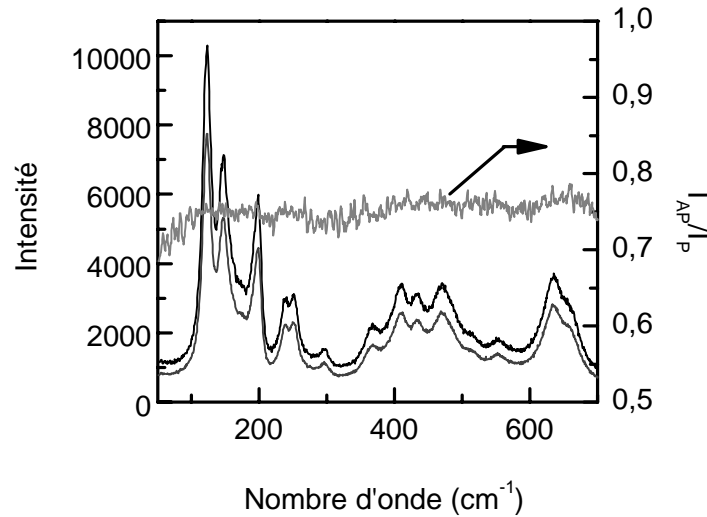
**Tableau 5 : Tables de caractères du groupe de symétrie  $\mathcal{C}_{2h}$**

| $\mathcal{C}_{2h}$ | E | $C_2$ | i  | $\sigma_h$ |            |  |
|--------------------|---|-------|----|------------|------------|--|
| $A_g$              | 1 | 1     | 1  | 1          | $R_z$      | $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$ |
| $B_g$              | 1 | -1    | 1  | -1         | $R_x, R_y$ | $\alpha_{yz}, \alpha_{xz}$                           |
| $A_u$              | 1 | 1     | -1 | -1         | $T_z$      |  |
| $B_u$              | 1 | -1    | -1 | 1          | $T_x, T_y$ |  |

Pour chaque mode, la polarisation  $\vec{P}$  émise par le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est fonction du champ électrique incident  $\vec{E}$  du laser selon l'expression :  $\vec{P} = \alpha \cdot \vec{E}$  où  $\alpha$  est le tenseur polarisabilité de rang 2. Les cristallites d'une poudre sont orientées suivant toutes les directions. Les intensités des modes  $A_g$  sont fonction de  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$ . Elles sont telles que  $0 \leq I_{ap} \leq 0,75 \cdot I_p$ ,  $I_p$  et  $I_{ap}$  correspondent aux intensités lorsque le polariseur est parallèle et anti-parallèle à l'analyseur, respectivement. Les intensités des modes  $B_g$ , fonction de  $\alpha_{yz}, \alpha_{xz}$ , sont telles que  $I_{ap} = 0,75 \cdot I_p$ . Lorsque les valeurs entre les coefficients  $\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}$  et  $\alpha_{xy}, \alpha_{yz}, \alpha_{xz}$  diffèrent notablement, il est alors possible de distinguer les modes  $A_g$  des modes  $B_g$ , en portant  $I_{ap}/I_p$  en fonction du nombre d'ondes.

La figure 21 présente les spectres Raman du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanométrique en modes parallèle et anti-parallèle.

<sup>vi</sup> Les matrices sont d'ordre 1 pour les modes A et B et d'ordre 2 pour les modes E..



**Figure 21 : Spectres Raman du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanométrique obtenus (noir) en mode parallèle, (gris foncé) en mode croisé. En gris clair apparaît le ratio  $I_{ap}/I_p$ . La longueur d'onde du laser est  $\lambda_{inc} = 514,5 \text{ nm}$ .**

Pour tous les nombres d'onde, le ratio  $I_{ap}/I_p$  est de 0,75. Ainsi, les modes  $A_g$  sont tels que  $I_{ap} \sim 0,75.I_p$  et il n'est donc malheureusement pas possible par cette méthode de distinguer les modes  $A_g$  des modes  $B_g$ .

## Bibliographie

- 1 Armstrong A. R., Armstrong G., Canales J., Bruce P. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* ; **43** (2004) p.2286.
- 2 Morgado Jr E., Jardim P. M., Marinkovic B. A., Rizzo F. C., de Abreu M. A. S., Zotin J. L., Araújo A. S.; *Nanotechnology* ; **18** (2007) p.495710.
- 3 Qamar M., Yoon C. R., Oh H. J., Kim D. H., Jho J. H., Lee K. S., Lee W. J., Lee H. G., Kim S. J.; *Nanotechnology* ; **17** (2006) p.5922.
- 4 Wei M., Qi Z.-M., Ichihara M., Honma I., Zhou H.; *Chem. Phys. Lett.* ; **424** (2006) p.316.
- 5 Kolen'ko Y. V., Kovnir K. A., Gavrilov A. I., Garshev A. V., Fraunth J., Lebedev O. I., Churagulov B. R., Tendeloo G. V., Yoshimura M.; *J. Phys. Chem. B* ; **110** (2006) p.4030.
- 6 Peng C.-W., Ke T.-Y., Brohan L., Richard-Plouet M., Huang J.-C., Puzenat E., Chiu H.-T., Lee C.-Y.; *Chem. Mater.* ; **20** (2008) p.2426.
- 7 Jitputti J., Suzuki Y., Yoshikawa S.; *Catalysis Com.* ; **9** (2008) p.1265.
- 8 Wang Y., Wu M., Zhang W. F.; *Electrochim. Acta* ; **53** (2008) p.7863.
- 9 Cai Z. L., Sendt K., Reimers J. R.; *J. Chem. Phys.*; **117** (2002) p.5543.
- 10 Anisimov V. I., Aryasestiawan V., Andersen O. K.; *Phys. Rev. B* ; **44** (1991) p.943.
- 11 Anisimov V. I., Aryasestiawan V., Liechtenstein A. I.; *J. Phys. Condens. Matter* ; **9** (1997) p.767.
- 12 Becke A. D.; *J. Chem. Phys.* ; **98** (1993) p.5648.
- 13 Perdew J. P., Burke S., Ernzerhof M.; *Phys. Rev. Lett.* ; **77** (1996) p.3865.
- 14 Dovesi R., Saunders V. R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C. M., Pascale F., Civarelli B., Doll K., Harrison N. M., Bush I. J., D'Arco P., CRYSTAL06 *User's Manual* (University of Torino, Torino, 2006).
- 15 Kresse G., Hafner J.; *Phys. Rev. B* ; **47** (1993) p.558.
- 16 Kresse G., Furthmüller J.; *Comput. Mater. Sci.* ; **6** (1996) p.15.
- 17 Ben Yahia M., Lemoigno F., Beuvier T., Filhol J.-S., Richard-Plouet M., Brohan L., Doublet M.-L.; *J. Chem. Phys.*; **130** (2009) p.1.
- 18 Ohsaka T., Izumi F., Fujiki Y.; *J. Raman Spect.* ; **7(6)** (1978) p.321.
- 19 Doll K.; *Comp. Phys. Com.*; **137** (2001) p.74.
- 20 Pascale F., Zicovich-Wilson C. M., López Gejo, Civalleri B., Orlando R., Dovesi R.; *J Comput Chem* ; **25** (2004) p.888.
- 21 Prencipe M., Pascale F., Zicovich-Wilson C. M., Saunders V. R., Orlando R., Dovesi R.; *Phys. Chem. Minerals* ; **31** (2004) p.559.
- 22 Feist T. P., Davies P. K. ; *J. Solid State Chem.*; **101** (1992) p.275.
- 23 Marchand R., Brohan L., Tournoux M.; *Mater. Res. Bull.* ; **15** (1980) p.1129.
- 24 Petricek V., Dusek M. & Palatinus L. (2000). Jana2000. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Praha, Czech Republic.
- 25 Rietveld H.H.; *J. Appl. Cryst.*, **2** (1969) p.65.
- 26 Beuvier T., Richard-Plouet M., Brohan Luc; *J. Phys. Chem. C*, in press.
- 27 Hardwick L. J., Holzapfel M., Novák P., Dupont L., Baudrin E.; *Electrochimica Acta* ; **52** (2007) p.5357.
- 28 Wagemaker M., Van de Krol R., Kentgens A. P. M., Van Well A. A., Mulder F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* ; **123** (2001) p.11454.
- 29 Kavan L., Rathousky J., Graetzel M., Shklover V., Zukal A.; *J. Phys. Chem. B* ; **104** (2000) p.12012.
- 30 Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Haeger A., Graetzel M.; *Prog. Solid State Chem.* ; **33** (2005) p.253.

## ***CHAPITRE V :***

# **NANORUBANS DE $\text{TiO}_2(\text{B})$ SYNTHETISES PAR CHIMIE DOUCE : APPLICATIONS COMME ELECTRODE NEGATIVE AU SEIN DE BATTERIES LITHIUM-ION**

## Sommaire

### Chapitre V : Nanorubans de $\text{TiO}_2(\text{B})$ synthétisés par chimie douce : applications comme électrode négative au sein de batteries lithium-ion

|  |            |
|--|------------|
| <b>Introduction .....</b>  | <b>155</b> |
| <b>1. Densité d'énergie.....</b>   | <b>156</b> |
| <b>1.1. Effet du recuit sur la structure .....</b>   | <b>157</b> |
| 1.1.1. Caractéristiques de l'acide titanique précurseur .....  | 157        |
| 1.1.2. Cristallinité .....   | 158        |
| 1.1.3. Etude par spectroscopie Raman .....   | 159        |
| <b>1.2. Insertion/désinsertion des ions <math>\text{Li}^+</math> dans le <math>\text{TiO}_2(\text{B})</math> .....</b>                         | <b>161</b> |
| 1.2.1. Effet du recuit sur la densité d'énergie .....  | 161        |
| 1.2.2. Décomposition des pics d'insertion/désinsertion du $\text{TiO}_2(\text{B})$ .....   | 162        |
| 1.2.3. Origine de l'irréversibilité de la capacité au premier cycle .....  | 164        |
| <b>2. Densité de puissance .....</b>   | <b>167</b> |
| <b>2.1. Performances.....</b>  | <b>168</b> |
| 2.1.1. Effet de la formulation de l'électrode .....  | 168        |
| 2.1.2. Nanorubans de $\text{TiO}_2(\text{B})$ versus $\text{TiO}_2(\text{B})$ , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , anatase et rutile..... | 170        |
| <b>2.2. Facteurs limitants.....</b>  | <b>173</b> |
| 2.2.1. Isolement de certaines cristallites de $\text{TiO}_2(\text{B})$ du réseau électronique .....  | 173        |
| 2.2.2. Conductivités électrique et ionique .....   | 175        |
| <b>3. Perspectives : densité de puissance élevée.....</b>  | <b>176</b> |
| <b>3.1. Les stratégies .....</b>   | <b>176</b> |
| 3.1.1. Enrobage du matériau actif.....   | 176        |
| 3.1.2. Electrodes nanostructurées .....  | 177        |
| <b>3.2. Electrodes de <math>\text{TiO}_2</math> nanostructurées .....</b>  | <b>181</b> |
| 3.2.1. Variétés et morphologies .....  | 181        |
| 3.2.2. Performances électrochimiques.....  | 182        |
| <b>Conclusion du chapitre V.....</b>   | <b>185</b> |
| <b>Références bibliographiques.....</b>  | <b>187</b> |



## Introduction

Les chapitres précédents ont été consacrés à la synthèse par chimie douce des titanates de sodium, ainsi qu'à leurs acides titaniques et leurs dioxydes de titane. Les caractéristiques morphologiques, structurales et leurs formulations ont été largement décrites. Des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ont notamment été obtenus. Cette variété, comme nous l'avons vu au chapitre I, semble être la plus intéressante pour le stockage de l'énergie électrochimique. Elle accommode les ions  $\text{Li}^+$  pour former  $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$ . Le coefficient d'insertion  $x$  maximum est compris entre 0,70 et 0,82 par motif  $\text{TiO}_2$ , suivant la taille des cristallites et la gamme balayée en potentiel.<sup>1,2</sup>

Le chapitre V a pour objectif de tester les performances électrochimiques des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  afin de les comparer aux rubans micrométriques de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et aux nanotubes d'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de la littérature. La densité d'énergie sera étudiée dans un premier temps. L'effet du recuit sur le régime d'insertion des ions  $\text{Li}^+$  dans les nanorubans d'acide titanique sera notamment discuté. Nous nous attarderons ensuite sur la densité de puissance des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et nous verrons si la réduction de la longueur des chemins de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  au sein des nanoparticules est satisfaisante pour la réalisation d'accumulateurs à hautes densités d'énergie et de puissance.

## 1. Densité d'énergie

Le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  présente les mêmes avantages que le titanate de lithium  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  : faible cout, faible toxicité et faible dangerosité (la création de dendrites de lithium métal, qui représente une source de court-circuit, est improbable). Il présente une capacité théorique de  $335 \text{ mAh g}^{-1}$  (soit 1  $\text{Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ ), proche de celle du graphite  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ ,<sup>3</sup> et supérieure à celle de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ( $175 \text{ mAh.g}^{-1}$ ).<sup>4-7</sup> De plus, la taille nanométrique peut faciliter le stockage des ions  $\text{Li}^+$  et/ou créer de nouveaux sites actifs. La densité d'énergie peut être alors accrue. C'est le cas, entre autre, pour les nano-cristallites de  $\text{TiO}_2$  de variété brookite,<sup>8,9</sup> rutile<sup>10,11</sup> et anatase.<sup>12,13</sup>

Au regard des propriétés électrochimiques, l'anatase a une capacité inférieure ( $\sim 150 \text{ mAh.g}^{-1}$ )<sup>13-15</sup> à celle du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Par conséquent, la présence d'anatase mélangée aux particules de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , peut réduire la densité d'énergie. La synthèse de type Kasuga conduit, bien souvent, à un mélange  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en proportion variable.<sup>1,16-19</sup> Nous avons expliqué, lors des chapitres précédents, l'origine de ce polymorphisme. Les synthèses de nanorubans à reflux ont conduit après échange ionique et recuit à la formation de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en large quantité. De faibles proportions d'anatase ont été détectées, dont le minimum a été estimé à 5 % lorsque le recuit est réalisé à  $500^\circ\text{C}$ . Cette quantité d'anatase constitue, sans aucun doute, la plus faible quantité jamais reportée pour une synthèse à reflux du titanate de sodium de départ, et doit permettre un régime d'insertion d'ions lithium accrue. La synthèse de ce composé, déjà décrite au chapitre III, est réalisée de la manière suivante. Le titanate de type nanoruban a été synthétisé à reflux en mélangeant 2g d'oxyde de titane hydraté amorphe dans 120 mL d'une solution  $\text{NaOH}$  ( $12 \text{ mol.L}^{-1}$ ). La suspension est soumise à une agitation vigoureuse avec un barreau de 7 cm pendant 7 jours. Après reflux, la suspension est lavée à l'eau. Elle est ensuite mélangée à de l'acide nitrique faiblement concentré de sorte que le pH de la suspension soit d'environ 2, pendant 2 heures. Cette suspension est, ensuite, lavée à l'eau de sorte que le pH du surnageant soit  $>6$ , puis le solide est séché à  $70^\circ\text{C}$ . Enfin, un recuit permet la déshydratation du composé et conduit à la formation de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Avant de s'intéresser à la densité d'énergie, l'effet du recuit sur la structure sera discuté.

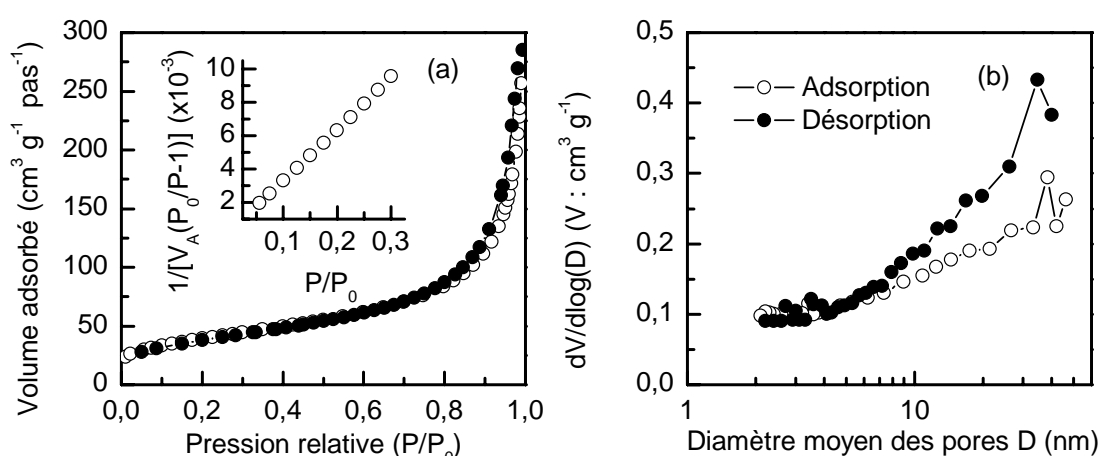
## 1.1. Effet du recuit sur la structure

### 1.1.1. Caractéristiques de l'acide titanique précurseur

Avant de s'intéresser à l'effet du recuit sur la structure, précisons quelques caractéristiques de l'acide titanique précurseur.

#### 1.1.1.1. Morphologie

L'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à la surface de l'acide titanique est présenté sur la figure 1(a). Il est caractéristique de particules non poreuses<sup>19, 20</sup> avec une interaction forte entre l'azote et l'acide titanique. L'adsorption dans la région  $P/P_0 = 0,1-0,3$  est proche de la monocouche. Elle donne une surface spécifique de  $139 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  calculée par l'équation BET (insert de la figure 1(a)). La distribution de la taille des pores est déterminée par la méthode BJH (Figure 1(b)). Comme nous l'avons observé dans le chapitre I, l'absence de pic en-dessous de 10 nm souligne l'absence de nanotubes et de semi-nanotubes. La morphologie est donc celle des nanorubans, ce qui est confirmé par la microscopie électronique à transmission (voir Chapitre III 2.2.2 p.111).



**Figure 1 : (a) Isotherme d'adsorption/désorption de l'acide titanique sous forme de nanorubans. L'insert permet de visualiser la qualité de l'analyse de la surface spécifique par la méthode BET. (b) Distribution de la taille des pores obtenue par la méthode BJH entre 2 et 50 nm. Les cercles blancs et noirs sont liés aux isothermes d'adsorption et de désorption respectivement.**

#### 1.1.1.2. Formulation

La quantité d'eau présente dans/sur l'acide titanique a été déterminée par analyse thermogravimétrique couplée au spectromètre de masse (ATG-SM) (Figure 2). La perte de

masse liée à la désorption d'eau est de 13,64 % entre la température ambiante et 525°C. Entre 525°C et 635°C, une perte de masse supplémentaire de 0,14 % est observée. Elle correspond à la désorption de  $\text{CO}_2$ . En supposant que la formulation à la fin de l'analyse thermogravimétrique est  $\text{TiO}_2$ , la formulation de l'acide titanique est  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.70}(\text{CO}_2)_{0.003}$ .

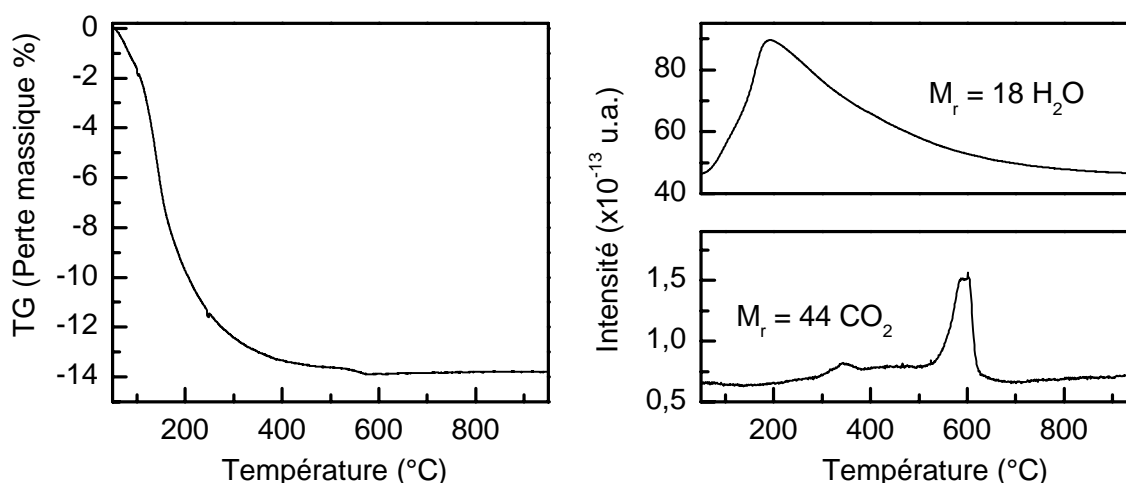


Figure 2 : ATG-SM de l'acide titanique sous forme de nanorubans.

Ainsi, est-il à noter qu'une calcination à 400°C de l'acide titanique, comme il est couramment réalisé dans la littérature,<sup>1, 17, 19, 21</sup> conduit à un résidu de molécules d'eau qui peut avoir un effet négatif sur le comportement des batteries lithium (dispositifs non-aqueux).

### 1.1.2. Cristallinité

Quatre échantillons ont été obtenus par recuit de l'acide titanique (1) à 400°C pendant 3h, (2) à 400°C pendant 24h, (3) à 500°C pendant 1h et (4) à 500°C pendant 3h.

Les diagrammes de diffraction des 4 composés sont présentés sur la figure 3(a). Tous les pics sont attribués à la variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Le  $\text{TiO}_2$  anatase est à peine détecté à cause, premièrement, de sa faible proportion et, deuxièmement, parce que les deux pics majeurs de l'anatase indexés (101) et (200) situés à  $2\theta = 25,4^\circ$  et  $2\theta = 48,1^\circ$  sont proches des raies (110) et (020) du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Nous observons, de plus, une diminution de la largeur des raies avec le traitement thermique, traduisant une augmentation de la taille des cristallites. La surface spécifique du  $\text{TiO}_2$  recuit à 400°C pendant 3h étant identique à celle du  $\text{TiO}_2$  recuit à 500°C pendant 3h ( $\sim 115 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), l'augmentation de cristallinité n'est pas liée à la coalescence des particules mais à l'augmentation des domaines de cohérence au sein de chaque cristallite.

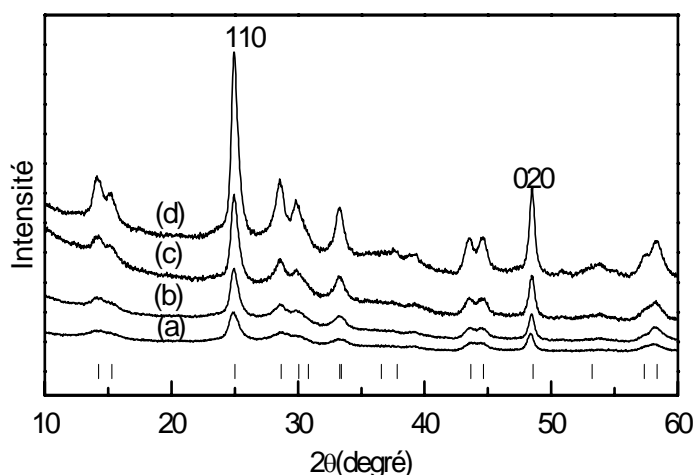


Figure 3 : Diagrammes de diffraction de l'acide titanique recuit (a) à 400°C pendant 3h, (b) à 400°C pendant 24h, (c) à 500°C pendant 1h et (d) à 500°C pendant 3h. Les barres verticales se réfèrent aux principales raies du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de référence JCPDS 35-0088. Les indices 110 et 020 correspondent aux plans du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

### 1.1.3. Etude par spectroscopie Raman

#### 1.1.3.1. Rapport anatase / $\text{TiO}_2(\text{B})$

Les spectres Raman des 4 échantillons sont présentés sur les figures 4(a-d), entre 90 et 216  $\text{cm}^{-1}$ .

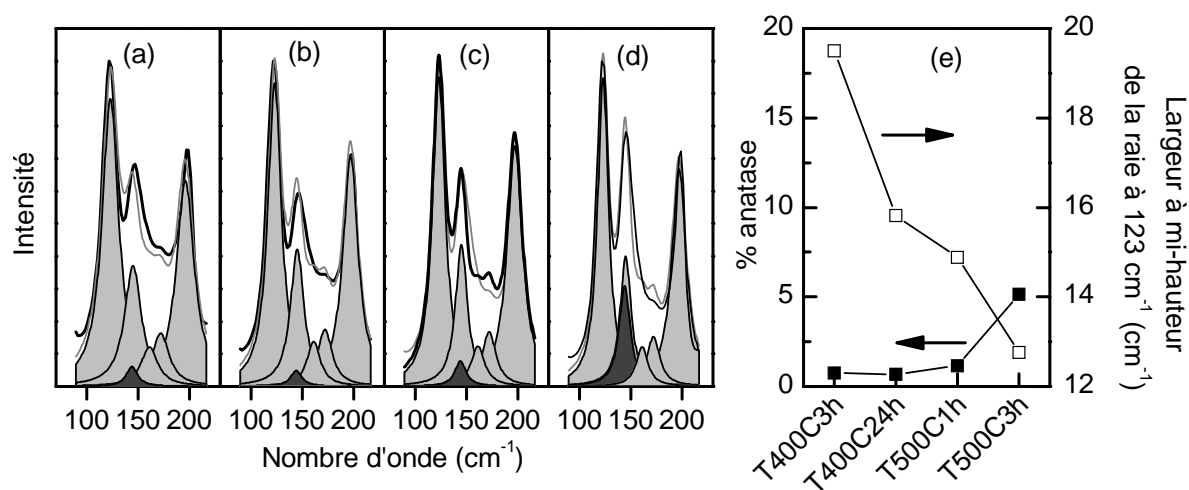
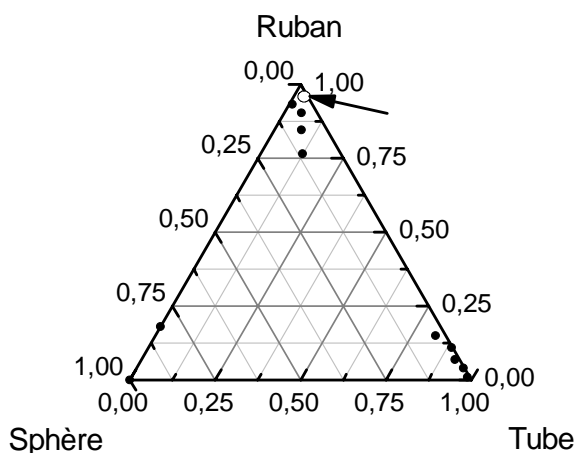


Figure 4 : Spectres Raman de l'acide titanique recuit (1) à 400°C pendant 3h, (2) à 400°C pendant 24h, (3) à 500°C pendant 1h et (4) à 500°C pendant 3h. Les aires en gris clair et gris foncé correspondent aux modes de vibration du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et de l'anatase respectivement. (e) Pourcentage d'anatase pour les 4 échantillons déduit de la spectroscopie Raman (carrés noirs), et largeur à mi-hauteur de la raie à 123  $\text{cm}^{-1}$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Comme détaillé dans le chapitre IV, les modes de vibration du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  apparaissent à 123, 145, 161, 172 et 196  $\text{cm}^{-1}$  (en bleu), ceux de l'anatase (en rouge) à 145  $\text{cm}^{-1}$  (mode de forte intensité) et 198  $\text{cm}^{-1}$  (mode de très faible intensité). En affinant les intensités relatives entre le pic à 123  $\text{cm}^{-1}$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et celui à 145  $\text{cm}^{-1}$  de l'anatase, les pourcentages d'anatase sont extraits pour les 4 composés et rassemblés sur la figure 4(e). Ils sont de  $\sim 1\%$  pour les deux composés recuits à 400°C et le composé recuit à 500°C pendant 1h, et de 5 % pour l'acide recuit à 500°C pendant 3h. Enfin, la pleine largeur à mi-hauteur de la raie à 123  $\text{cm}^{-1}$  décroît avec l'importance du traitement thermique. Ceci confirme l'augmentation des domaines de cohérence avec le traitement thermique, déjà observée par DRX.

### 1.1.3.2. Diagramme ternaire

Les pourcentages de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ,  $m_B/(m_A+m_B)$  où  $m_A$  et  $m_B$  sont les masses de l'anatase et du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  respectivement, sont de 99 % et 95 % à 400°C et à 500°C respectivement. Afin de relier la morphologie du titanate précurseur à la variété de dioxyde de titane obtenue après échange et recuit, il est intéressant de porter le pourcentage de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dans un diagramme morphologique ternaire (ruban, tube, sphère) (Figure 5). Comparé aux autres titanates, l'échantillon étudié dans cette partie est celui qui se rapproche le plus des nanorubans purs. L'absence de nanosphère provient en partie du lavage en milieu acide réalisé immédiatement après le reflux.



**Figure 5 : Diagramme morphologique ternaire du titanate de sodium (en blanc) comparé aux échantillons 1 à 8 et "a" à "d" décrits au chapitre précédent (en noir).**

## 1.2. Insertion/désinsertion des ions $\text{Li}^+$ dans le $\text{TiO}_2(\text{B})$

### 1.2.1. Effet du recuit sur la densité d'énergie

La figure 6 présente les capacités d'insertion des ions  $\text{Li}^+$  dans les différents échantillons recuits, durant le premier cycle. Le courant appliqué est faible ( $I_A = 7,0 \text{ mA.g}^{-1} \equiv \text{C}/48$ ). Le régime de charge/décharge C/n est la capacité théorique obtenue en n heures. Elle est définie par  $n = 335 / I_A$ , 335  $\text{mA.g}^{-1}$  étant la capacité théorique d'insertion d'un ion  $\text{Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ , indépendamment de la variété allotropique. Il est nécessaire de préciser que la référence massique pour le courant appliqué et pour les capacités est le gramme de  $\text{TiO}_2$ . En d'autres termes, les masses des matériaux inactifs vis-vis de l'insertion des ions  $\text{Li}^+$ , tels que le noir de carbone ou le liant PVDF ne sont pas pris en compte. Pour les acides titaniques recuits à  $400^\circ\text{C}$  (3h),  $400^\circ\text{C}$  (24h) et  $500^\circ\text{C}$  (3h), les capacités en réduction sont de 197, 269 et 284  $\text{mAh.g}^{-1}$ , ce qui correspond à  $x = 0,59$ , 0,80 et 0,84  $\text{Li}^+$  insérés par  $\text{TiO}_2$ . En oxydation, les capacités ne sont plus que de 141, 220 et 214  $\text{mAh.g}^{-1}$ . Le traitement thermique (température et durée du plateau en température) favorise ainsi l'insertion et la désinsertion des ions  $\text{Li}^+$  dans le  $\text{TiO}_2$ .

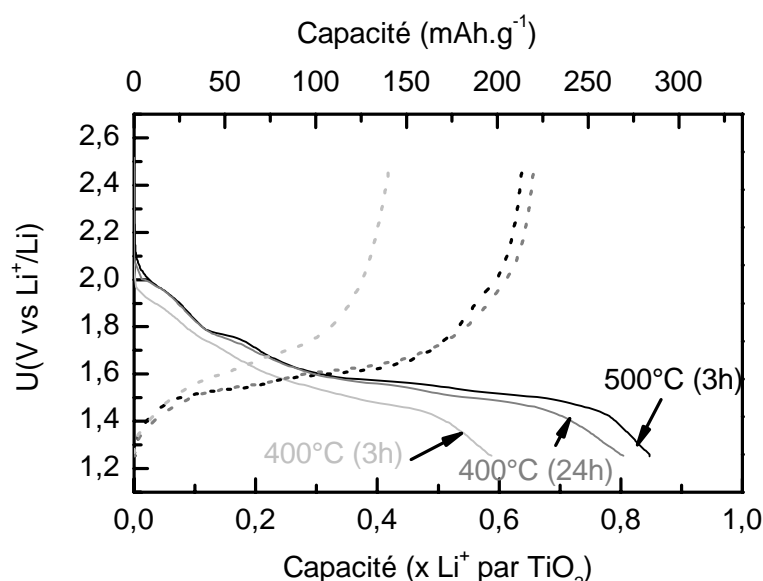
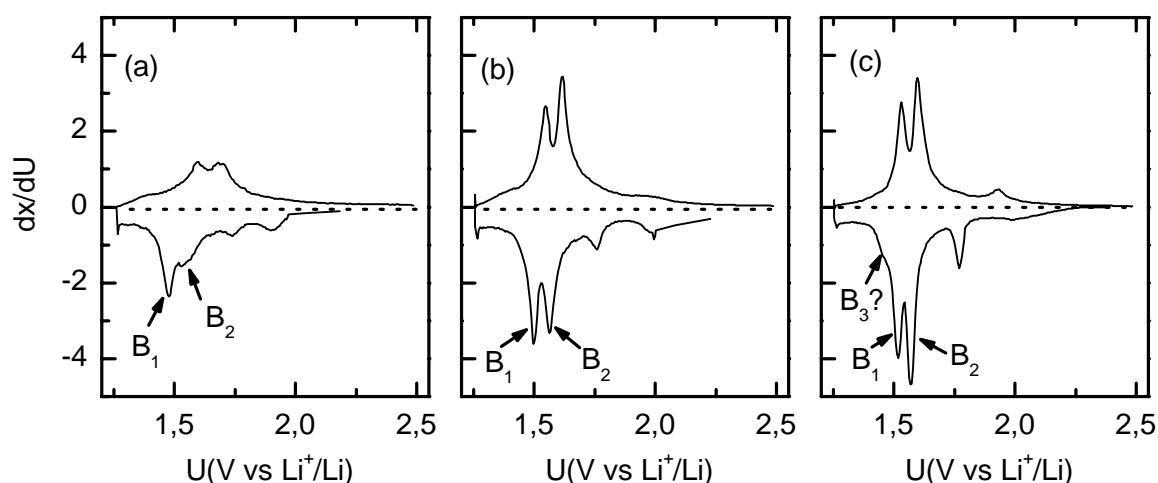


Figure 6 : Capacité, durant le premier cycle, des acides titaniques recuits (gris clair) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 3h, (gris) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 24h, et (noir) à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h. Le courant appliqué a été fixé à  $7,0 \text{ mA.g}^{-1}$  (C/48).

La figure 7 présente la capacité incrémentale  $dx/dU$  des 3 échantillons durant le même premier cycle. Cette dérivée permet de mettre l'accent sur les processus d'oxydoréduction. Les deux paires de pics aux potentiels formels situés entre 1,5 V et 1,6 V sont caractéristiques de

l'insertion et de la désinsertion des ions lithium dans le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>16</sup> Leur largeur diminue avec le recuit. Le pic à  $\sim 1,75$  V en réduction est attribué à la variété anatase.<sup>13, 14</sup> Il s'affine aussi avec le recuit. Enfin, la polarisation, qui est définie par la différence de potentiels  $\Delta U$  entre le potentiel moyen en oxydation et le potentiel moyen en réduction, s'amenuise de (a) à (c) :  $\Delta U_{400^\circ\text{C}-3\text{h}} = 1,703 - 1,579 = 0,124$  V,  $\Delta U_{400^\circ\text{C}-24\text{h}} = 1,655 - 1,593 = 0,062$  V et  $\Delta U_{500^\circ\text{C}-3\text{h}} = 1,656 - 1,601 = 0,055$  V.



**Figure 7 : Capacité incrémentale, durant le premier cycle, des acides titaniques recuits (a) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 3h, (b) à  $400^\circ\text{C}$  pendant 24h, et (c) à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h. Le courant appliqué a été fixé à  $7,0 \text{ mA.g}^{-1}$  ( $\text{C}/48$ ).  $B_1$  et  $B_2$  renvoient aux deux pics d'insertion des ions  $\text{Li}^+$  dans le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .**

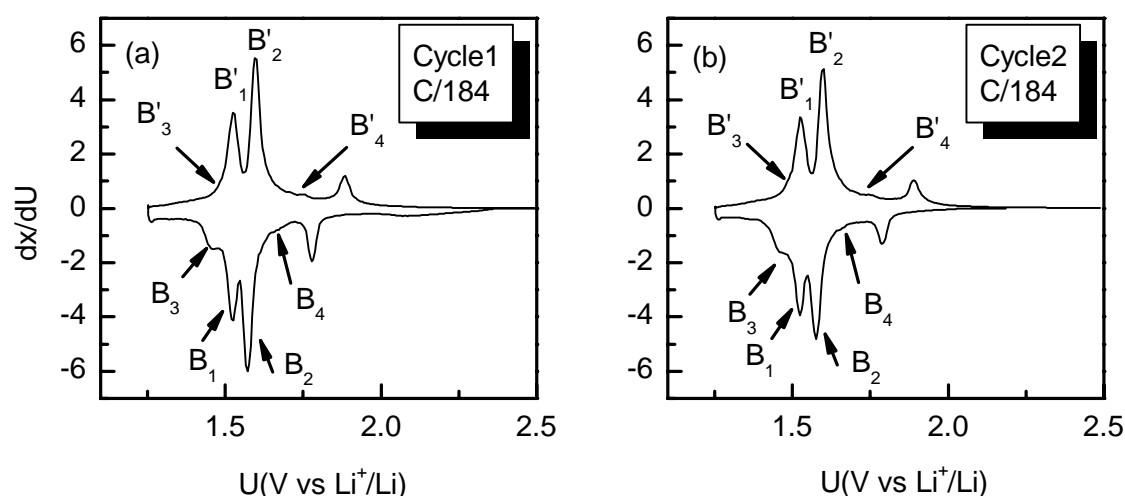
Il est raisonnable de penser que l'augmentation de la capacité et la diminution de la polarisation avec le traitement thermique soient attribuables à la diminution de la quantité d'eau dans le  $\text{TiO}_2$  mais aussi à l'accroissement de la cristallinité. L'insertion et la désinsertion des ions lithium sont ainsi facilitées dans le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  anhydre et cristallisé.

### 1.2.2. Décomposition des pics d'insertion/désinsertion du $\text{TiO}_2(\text{B})$

La courbe de la capacité incrémentale du composé recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h est marquée, en réduction, par un léger épaulement vers  $1,46$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Celui-ci est repéré par la notation  $B_3?$  sur la figure 7(c). Il est possible que cet épaulement soit lié à l'insertion des ions  $\text{Li}^+$  à un potentiel différent des processus  $B_1$  et  $B_2$ , constituant ainsi un nouveau processus  $B_3$ . La bonne cristallinité et la faible quantité d'eau résiduelle du composé recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h permet de différencier ce pic du pic  $B_1$ . Afin d'amplifier la séparation entre

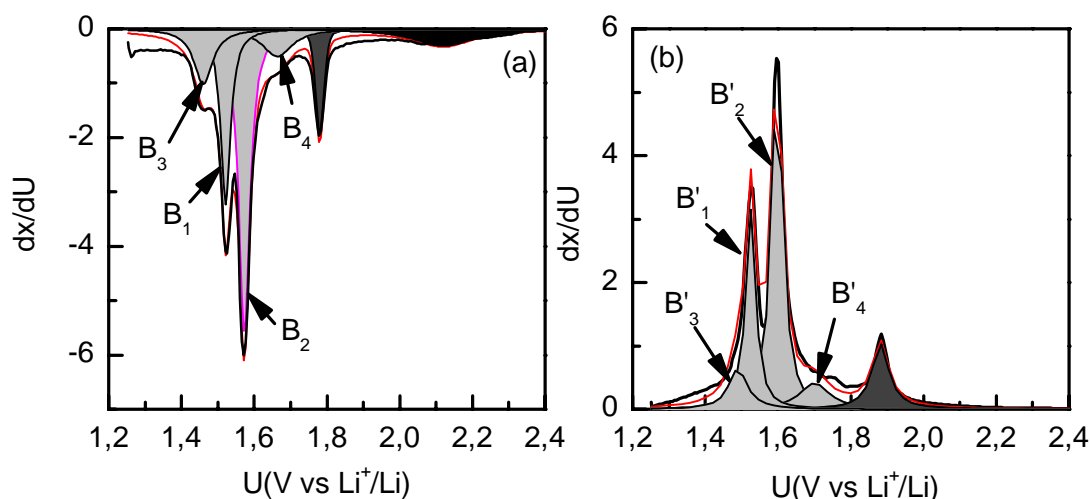


$\text{B}_1$  et  $\text{B}_3$ , une nouvelle batterie est testée en régime extrêmement lent ( $I_A=1,82 \text{ mA.h.g}^{-1} \equiv \text{C}/184$ ). Chaque cycle nécessite 12 jours d'acquisition. Les capacités incrémentales des cycles 1 et 2 sont affichées sur les figures 8(a) et (b). L'épaulement, repéré par la notation  $\text{B}_3$ , apparaît en réduction aux cycles 1 et 2, de manière beaucoup plus prononcée qu'à C/48. De plus, comparativement aux figures 7(b,c), l'intensité du pic  $\text{B}_1$  a diminué. Ces deux observations tendent à montrer que la gamme en potentiel 1,45 - 1,53V est composée de deux pics appartenant au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , et dont la différenciation est facilitée par la grande cristallinité et la faible quantité d'eau résiduelle du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ainsi que par le régime galvanostatique lent.



**Figure 8 : Capacité incrémentale du composé recuit à 500°C pendant 3h (a) durant le premier cycle, (b) durant le second cycle. Le courant appliqué a été fixé à  $1,82 \text{ mA.g}^{-1}$  (C/184).**

De plus, une légère bosse apparaît vers 1,68V. Elle est repérée par la notation  $\text{B}_4$  sur la figure 8. Elle pourrait être liée à un 4<sup>ième</sup> pic d'insertion des ions  $\text{Li}^+$  dans le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Aux quatre pics  $\text{B}_1$ ,  $\text{B}_2$ ,  $\text{B}_3$  et  $\text{B}_4$  détectés en réduction correspondent 4 pics en oxydation. Ils sont notés  $\text{B}'_1$ ,  $\text{B}'_2$ ,  $\text{B}'_3$  et  $\text{B}'_4$  sur la figure 8. La décomposition de la capacité incrémentale lors du premier cycle en quatre pics est présentée sur la figure 9, (a) en réduction et (b) en oxydation. La position des quatre pics 1, 2, 3 et 4 a été laissée libre tandis que l'aire et la largeur de chaque Lorentzienne ont été contraintes en oxydation à être égales aux valeurs en réduction.



**Figure 9 : Décomposition de la capacité incrémentale obtenue à C/184 lors du premier cycle, (a) en réduction et (b) en oxydation du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .**

Le tableau I résume les caractéristiques des quatre Lorentziennes. Conformément à ce qui est attendu, les potentiels en oxydation sont sensiblement plus élevés qu'en réduction. Le pic B<sub>1</sub> est particulier puisque ces potentiels sont identiques en oxydation et en réduction.

**Tableau 1 : Positions  $x$ , aires  $A$  et pleine largeur à mi-hauteur  $\omega$  des Lorentziennes obtenues suite à la décomposition de la capacité incrémentale à C/184 lors du premier cycle du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en quatre pics notés 1, 2, 3 et 4.**

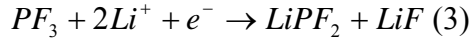
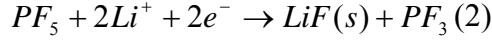
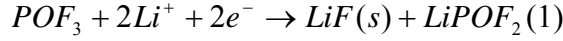
|                  | 3          |       |                 | 1          |      |                 | 2          |      |                 | 4          |       |                 |
|------------------|------------|-------|-----------------|------------|------|-----------------|------------|------|-----------------|------------|-------|-----------------|
|                  | $x$<br>(V) | $A$   | $\omega$<br>(V) | $x$<br>(V) | $A$  | $\omega$<br>(V) | $x$<br>(V) | $A$  | $\omega$<br>(V) | $x$<br>(V) | $A$   | $\omega$<br>(V) |
| <b>Réduction</b> | 1,46       | 0,095 | 0,062           | 1,52       | 0,16 | 0,032           | 1,57       | 0,31 | 0,036           | 1,66       | 0,065 | 0,1             |
| <b>Oxydation</b> | 1,49       | 0,095 | 0,062           | 1,52       | 0,16 | 0,032           | 1,60       | 0,31 | 0,036           | 1,70       | 0,065 | 0,1             |

Des calculs de structure de type  $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$ , en cours dans l'équipe de Marie-Liesse Doublet, Institut Gerhardt, Montpellier, devraient permettre d'établir le lien entre les pics et les sites lacunaires du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

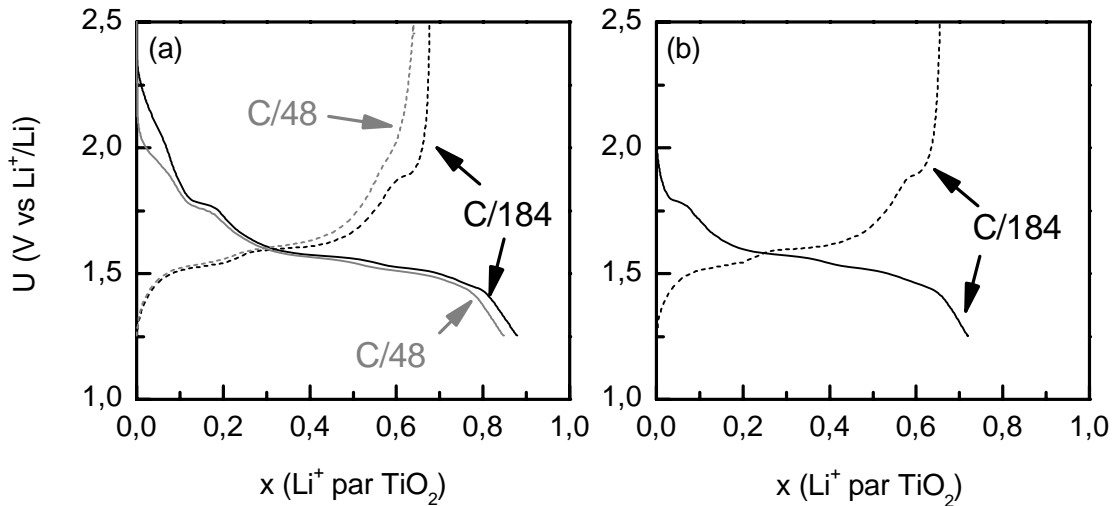
### 1.2.3. Origine de l'irréversibilité de la capacité au premier cycle

Sur la figure 7, les courbes de capacité incrémentale présentent aussi des bosses à un potentiel élevé et seulement en réduction. Elles sont localisées à 1,90 V sur la courbe (a), à 1,96 V sur (b) et à 2,0 V sur (c). Le nombre d'électrons impliqués dans cette réaction est

constant pour les 3 échantillons : 0,066, 0,066 et 0,065  $e^-$  par  $\text{TiO}_2$  pour (a), (b) et (c). Il est par conséquent probable que la réaction soit liée à l'électrolyte. D. Aurbach et al <sup>22, 23</sup> ont observé un pic similaire vers 2,0V qu'ils ont attribué à la réduction de  $\text{PF}_5$  ou  $\text{POF}_3$ , espèces inévitablement présentes dans les solutions de  $\text{LiPF}_6$ , selon les équations :<sup>24, 25</sup>



Lorsque l'acide titanique recuit à 500°C pendant 3h est cyclé en galvanostatique à un régime très lent (C/184), la quantité d'électrons participant à cette réaction est de  $\sim 0,066$  par  $\text{TiO}_2$ , valeur identique à celle obtenue en régime plus rapide C/48 (Figure 10(a)). La figure 10(a) permet de comparer les potentiels obtenus à C/48 et C/184 au premier cycle en fonction de la capacité. La réaction débute à 2,10 V à C/48 et à 2,30 V à C/184, ce qui montre que la cinétique a un impact important sur la position de ce pic mais pas sur son intensité. A l'inverse, les positions et les intensités des pics liés aux  $\text{TiO}_2$  sont identiques à C/48 et C/184. Au second cycle à C/184, alors que les pics liés aux  $\text{TiO}_2$  sont conservés, la présence du pic à  $\sim 2$  V disparaît, ce qui montre l'irréversibilité de la réaction (Figure 10(b)). Cette réaction, comptant pour  $\sim 0,066 e^-$  par  $\text{TiO}_2$ , soit  $\sim 22 \text{ mAh.g}^{-1}$ , permet d'expliquer en partie l'irréversibilité observée au premier cycle.



**Figure 10 : Potentiel en fonction de la capacité (a) au premier cycle et (b) au second cycle, à C/184 (traits en noir) et C/48 (traits en gris). Traits pleins : réduction, traits en pointillés : oxydation.**

Afin de confirmer l'attribution de ce pic, il serait intéressant d'utiliser un autre électrolyte dépourvu de  $\text{LiPF}_6$ .

L'estimation de la quantité de lithium inséré dans le  $\text{TiO}_2$  ne doit, par conséquent, pas tenir compte de ce pic. Ainsi, à C/184, la densité d'énergie après soustraction de l'intensité de ce pic à  $\sim 2,0$  V est de  $0,80 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ , soit  $268 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Au second cycle, la capacité totale en réduction est de  $0,72 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  ( $240 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Il existe, par conséquent, d'autres sources d'irréversibilité de la capacité.

En résumé, la capacité de l'électrode composite à base de nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est, à la première réduction, de  $0,88 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  en régime lent. Elle a 4 origines. L'insertion des ions  $\text{Li}^+$  dans le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  constitue la plus grande part avec  $0,63 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ . L'insertion dans l'anatase est de  $0,06 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ . Entre 1,9 et 2,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , le courant observé et attribué à la réduction des espèces  $\text{PF}_5$  et/ou  $\text{POF}_3$ , contribue pour  $0,065 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ . Enfin, entre 1,25 et 1,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , un courant non négligeable de  $0,135 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  complète la capacité, dont l'origine inconnue peut être liée au  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , au  $\text{TiO}_2$  anatase ou alors à la réduction des carbonates d'alcène (chaîne cyclique) comme le carbonate d'éthylène (EC) ou d'alkyle (chaîne linéaire) comme le diméthylecarbonate (DMC), utilisés comme solvant de l'électrolyte.<sup>26</sup> Cependant, puisque cette contribution se retrouve après le cycle 1, cette dernière proposition est peu probable.

Après s'être intéressé à l'effet du recuit sur la densité d'énergie, et après avoir démontré que celle-ci est accrue lorsque le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est anhydre et cristallisé, étudions la densité de puissance de l'échantillon recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h.

## 2. Densité de puissance

La figure 11(a) présente un schéma d'un nanoruban de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de l'acide titanique recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h. L'orientation de la cristallite ainsi que ses dimensions ont été déduites des études précédentes réalisées au chapitre III. La surface la plus grande est perpendiculaire à  $c^*$ . La structure ouverte selon cette direction semble appropriée à l'insertion des ions  $\text{Li}^+$ . Leur diffusion est complexe parce que la nature de l'électrolyte, l'interface solide-liquide, la tortuosité et la taille des particules doivent être considérées.<sup>27</sup> En première approximation, on peut supposer que la longueur de diffusion  $L$  s'écrit  $L = \sqrt{D\tau}$  où  $D$  et  $\tau$  sont respectivement le coefficient de diffusion du lithium dans la phase solide et le temps de diffusion.<sup>28</sup> La figure 11(b) présente un schéma de la section d'un nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Comme l'épaisseur  $e$  est très faible comparée aux longueur et largeur du nanoruban, la capacité spécifique est dépendante du rapport  $(e-2L)/e$ .<sup>i</sup> Ainsi, pour obtenir la capacité spécifique maximale,  $L$  doit être supérieure à  $e/2$ . Le coefficient de diffusion  $D$  selon  $c^*$  du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  n'a pas été rapporté dans la littérature. En supposant qu'il est de  $1,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , comme dans l'anatase,<sup>29</sup> le temps de diffusion, sur les 6 nm de l'épaisseur, est égal à  $\tau = 0,5 \text{ s}$ . Cette valeur est très faible et une densité de puissance importante peut être attendue.

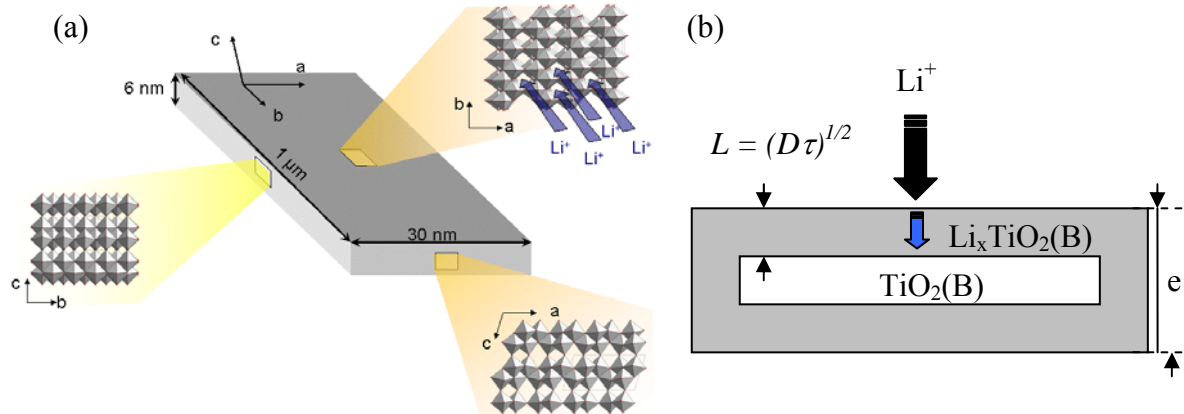


Figure 11 : (a) Représentation schématique d'un nanoruban de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  de l'échantillon recuit pendant 3h à  $500^\circ\text{C}$  et (b) section d'un nanoruban de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . L'aire en gris montre le volume

<sup>i</sup> Soient  $e$ ,  $long$  et  $larg$ , l'épaisseur, la longueur et la largeur respectivement d'une cristallite de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . En supposant des longueurs de diffusion identiques dans les trois directions de l'espace, la capacité est définie par :

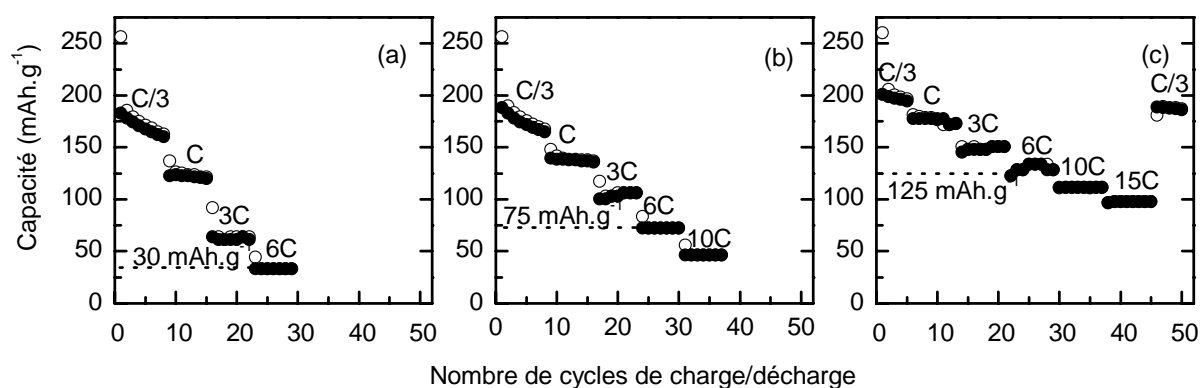
$$Q = Q_{\max} \left( 1 - \frac{(e/2 - L)(long/2 - L)(larg/2 - L)}{\frac{e}{2} \cdot \frac{long}{2} \cdot \frac{larg}{2}} \right) \xrightarrow{e \ll larg \text{ \& } long} Q_{\max} \left( 1 - \frac{(e/2 - L)}{\frac{e}{2}} \right)$$

réagissant avec les ions  $\text{Li}^+$  dans la période  $\tau$  de charge/décharge selon un processus contrôlé par la diffusion.

## 2.1. Performances

### 2.1.1. Effet de la formulation de l'électrode

Sur la figure 12, est tracée la dépendance de la capacité en fonction du régime de charge/décharge pour l'acide titanique recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h. Les trois courbes se réfèrent aux trois préparations d'électrode, en (a) une électrode composite  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /noir de carbone/liant avec les rapports massiques 70:24:6, en (b) la même formulation d'électrode mais pressée à 8,0 kbar sur l'électrode en cuivre d'un demi-millimètre d'épaisseur, et en (c) une électrode avec une quantité en noir de carbone plus importante (ratio 44:50:6 pour  $\text{TiO}_2$ :noir de carbone:liant). Le noir de carbone est du noir d'acétylène, le liant est le polyvinylidène (PVDF).

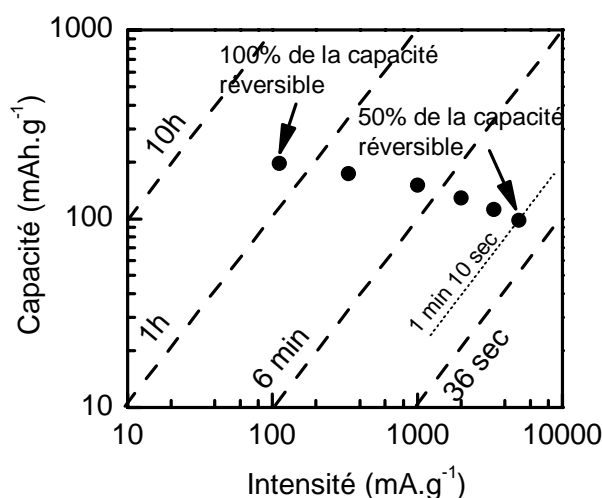


**Figure 12 : Variation en charge (cercles blancs) et en décharge (cercles noirs) à différents régimes C (courant appliqué de  $111 \text{ mA g}^{-1}$  (C/3) à  $5030 \text{ mA g}^{-1}$  (15C)) réalisée sur les nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  recuits à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3h. Les compositions des électrodes de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /noir de carbone/liant sont de (a) 70:24:6, (b) 70:24:6 (c) 44:50:6 en rapport massique. (b) est obtenu en pressant à 8,0 kbar une électrode de même composition que (a). Les cellules sont cyclées dans la gamme de potentiel 1,25 - 2,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .**

Initialement, en circuit ouvert, le potentiel est de 3,00-3,05 V. Les valeurs des capacités de décharge au premier cycle, à C/3 (i.e. courant appliqué de  $I_{\text{Appl}} = 111 \text{ mA.g}^{-1}$ ) et jusqu'à 1,25 V, sont proches pour les trois électrodes ( $256\text{-}260 \text{ mAh.g}^{-1} \equiv \text{Li}_{0.76\text{-}0.77}\text{TiO}_2$ ). Ces valeurs dépassent la capacité réversible de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et sont comparables aux capacités classiquement rencontrées dans la littérature.<sup>30-33</sup> Il est à noter qu'au premier cycle, la capacité de ce nano-

$\text{TiO}_2(\text{B})$  est proche de celle du micro- $\text{TiO}_2(\text{B})$  ce qui tend à montrer que la capacité double couche (stockage d'ions lithium à la surface du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ) est faible. Les pertes de capacité, durant la première charge et couramment observées dans la littérature, sont de 28%, 26% et 23% de (a) à (c). Aux cycles suivants, la réversibilité est meilleure. Aux régimes plus élevés, les performances diffèrent notablement pour les trois électrodes. A titre d'exemple, à 6C ( $I_{\text{Appl}} = 2010 \text{ mA.g}^{-1}$ ), alors que l'électrode non pressée de composition 70:24:6 présente une capacité de  $30 \text{ mAh.g}^{-1}$ , l'électrode pressée de même composition affiche de meilleures performances, la capacité atteignant  $75 \text{ mAh.g}^{-1}$ . L'électrode chargée à 50% en noir de carbone présente les meilleurs résultats avec une très bonne cyclabilité et une capacité intéressante. La capacité à 6C est de  $128 \text{ mAh.g}^{-1}$ . A 15C ( $I_{\text{Appl}} = 5030 \text{ mA.g}^{-1}$ ), une capacité de  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  est encore disponible ce qui correspond à environ la moitié de la capacité réversible à faible régime (C/3). De plus, après des cycles de charge/décharge en régime rapide, la capacité en régime lent (C/3) est retrouvée ce qui confirme la bonne réversibilité de l'électrode. Il est à noter aussi que les mêmes performances sont obtenues lorsque l'électrode chargée à 50% est pressée à 8 kbar (résultats non affichés).

La figure 13 résume les performances de l'électrode la plus chargée en noir de carbone. La capacité réversible (en  $\text{mAh.g}^{-1}$ ) est tracée en fonction de l'intensité appliquée (en  $\text{mA.g}^{-1}$ ) en utilisant en abscisses et en ordonnées des échelles logarithmiques. Les segments obliques en pointillé renvoient au temps de charge (i.e. de décharge), 10h, 1h, 6 min et 36 sec. On observe que l'électrode peut être chargée à 50% de sa capacité maximale réversible en un temps très court ( $\approx 1 \text{ min } 10 \text{ sec}$ ). Ces résultats sont par conséquent très encourageants et vont être comparés à ceux actuellement reportés.



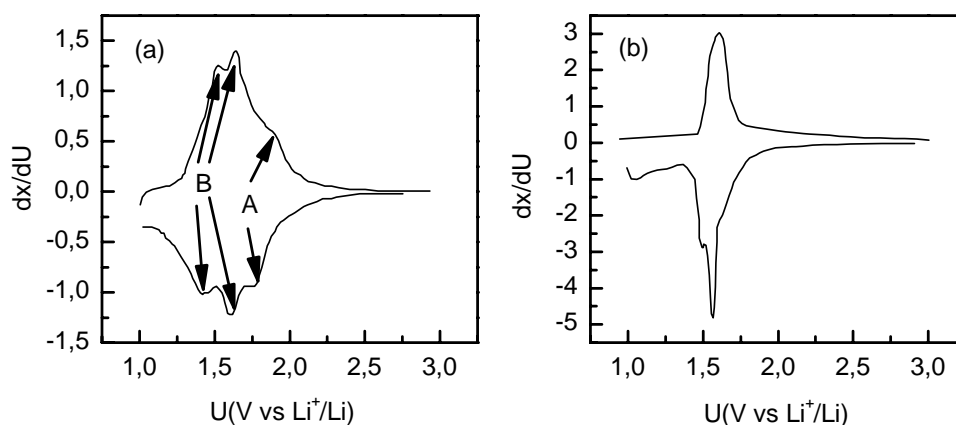
**Figure 13 : Capacité réversible des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en fonction du courant appliqué. L'électrode comporte 50% en masse de noir de carbone.**

## 2.1.2. Nanorubans de $\text{TiO}_2(\text{B})$ versus $\text{TiO}_2(\text{B})$ , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , anatase et rutile

### 2.1.2.1. Versus $\text{TiO}_2(\text{B})$ de la littérature

Deux équipes de recherche relatent des performances intéressantes obtenues sur des électrodes à base de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Les titanates de sodium nanométriques pour l'équipe de G. Armstrong et al.<sup>33</sup> synthétisés par voie de chimie douce, et les titanates de potassium micrométriques pour l'équipe de M. Inaba et al.<sup>31</sup>, synthétisés par voie solide, constituent les précurseurs. L'échange ionique en solution acide et un recuit à 400°C et à 500°C respectivement terminent la formation des  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

Sur la figure 14 ont été retracées les capacités incrémentales des deux composés à faibles régimes. Les pics d'oxydo-réduction à 1,75 V et 1,95 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et repérés par la lettre A sur la figure 14(b), trahissent la présence de  $\text{TiO}_2$  anatase en proportion importante pour le composé nanométrique ( $\phi \sim 10$  nm). La présence de cette variété est typique de la synthèse de type Kasuga. Les raies d'insertion sont larges, indiquant des domaines de cohérence cristalline de petites dimensions. La courbe de la figure 14(b) est extraite du graphe de la référence 31 présentant le potentiel en fonction de la capacité. Les raies d'insertion/désinsertion sont plus étroites que celles du composé nanométrique, probablement à cause d'une meilleure cristallinité due à un recuit à 500°C et aux dimensions micrométriques des cristallites.

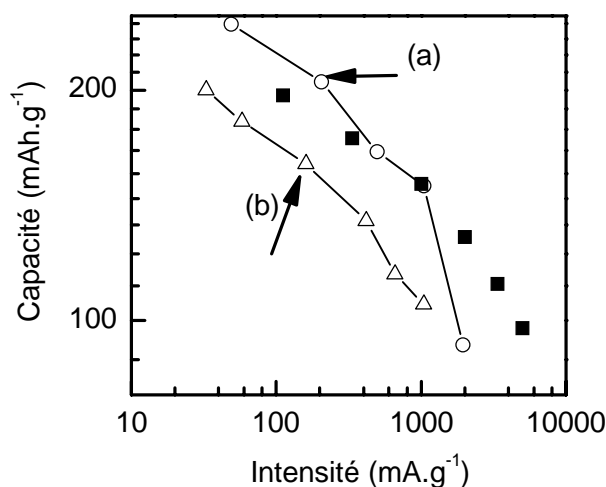


**Figure 14 : Capacités incrémentales de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  obtenues par Armstrong et al.<sup>33</sup> à C/33,5 et par Inaba et al.<sup>31</sup> à C/6.**

Les électrodes sont composées de  $\text{TiO}_2$ , noir de carbone et de liant en proportion 75:18:7 et 80:10:10 pour Armstrong et al.<sup>33</sup> et Inaba et al.<sup>31</sup> respectivement. La quantité en noir de carbone est donc moins élevée que notre électrode chargée à 50% en noir de carbone et peut contribuer à diminuer les capacités spécifiques à régime élevé, qui sont, rappelons le,



référéncées uniquement par rapport à la quantité de  $\text{TiO}_2$ . Le régime C est tracé pour les deux composés sur la figure 15.

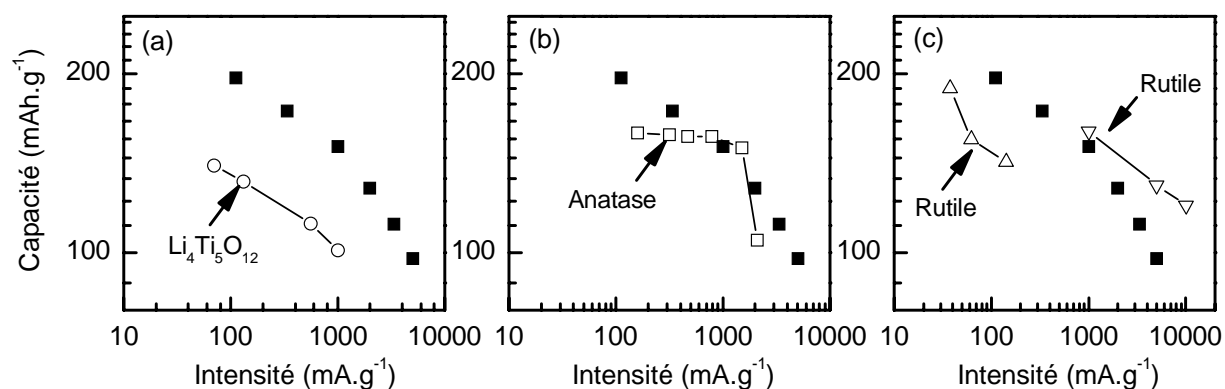


**Figure 15 : Capacité réversible en fonction de l'intensité appliquée. Ces deux grandeurs (capacité et intensité) sont exprimées par gramme de  $\text{TiO}_2$ . Les carrés se réfèrent aux nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  chargés à 50% en noir de carbone, les cercles aux nanoparticules synthétisées par Armstrong et al.<sup>33</sup> et les triangles, aux microparticules d'Inaba et al.<sup>31</sup>**

Malgré un recuit réalisé à  $400^\circ\text{C}$  seulement et une proportion d'anatase non négligeable, la capacité des nanoparticules de l'équipe d'Armstrong est tout à fait remarquable. Elle dépasse même celle des nanorubans en régime lent ( $I_{\text{Appl}} < 1000 \text{ mA.g}^{-1}$ ). En régime rapide, elle est cependant moins importante. Les performances des microparticules sont intéressantes. Cependant, elles sont inférieures à celles des particules nanométriques sur toute la gamme d'intensité du courant appliqué. La taille micrométrique des particules et la faible proportion en noir de carbone peuvent être à l'origine de la plus faible densité de puissance.

#### 2.1.2.2. Versus $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , $\text{TiO}_2$ anatase et $\text{TiO}_2$ rutile

Les nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sont comparés aux autres variétés de  $\text{TiO}_2$  (rutile et anatase) ainsi qu'au titanate de lithium. Ce dernier est connu pour sa densité de puissance élevée. Les performances de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , tirées des travaux d'Amatucci,<sup>34</sup> s'avèrent cependant moins intéressantes que celles des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (Figure 16(a)).



**Figure 16 : Capacité réversible en fonction de l'intensité du courant appliqué. Les carrés se réfèrent aux nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  chargés à 50% en noir de carbone, les cercles au  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,<sup>34</sup> les carrés à l'anatase,<sup>35</sup> et les triangles au rutile (pointe vers le haut : référence 36, pointe vers le bas : référence 37).**

Les nanoparticules d'anatase, synthétisés par H. G. Jung et al,<sup>35</sup> possèdent à bas régime une densité d'énergie de  $165 \text{ mAh.g}^{-1}$ , plus faible que les nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (Figure 16(b)). Lorsque l'intensité du courant augmente, la capacité ne diminue pas jusqu'à  $\sim 1000 \text{ mA.g}^{-1}$  où elle égale celle du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La grande surface spécifique de  $S_{\text{BET}} = 116 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  contribue certainement à la densité de puissance élevée. A régime plus élevé, la capacité diminue brutalement.

Enfin, les performances de deux composés de  $\text{TiO}_2$  de variété rutile sont présentées sur la figure 16(c). Les deux courbes, représentées l'une, avec des triangles pointant vers le haut et l'autre avec des triangles pointant vers le bas, sont tirées des travaux de H. Qiao et al<sup>36</sup> et de C. Jiang et al<sup>37</sup> respectivement. Les surfaces spécifiques sont là aussi élevées, respectivement de  $167 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $107 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La variété rutile est connue pour sa diffusion lente des ions  $\text{Li}^+$  à température ambiante (dans le plan (a, b),  $D_{(\text{a, b})} \sim 10^{-15} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ )<sup>38</sup>. Malgré cela, les nanoparticules de rutile affichent des densités de puissance importantes, dépassant même celles du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  en régime fort pour C. Jiang et al. Ces performances impressionnantes peuvent être attribuées à la quantité élevée en noir de carbone (43% en masse) mélangée au  $\text{TiO}_2$  mais aussi à la taille nanométrique des particules actives. La même tendance avec une densité de puissance encore plus élevée a été observée récemment par B. Kang et G. Ceder<sup>39</sup> sur des électrodes de nanoparticules de  $\text{LiFePO}_4$  chargée à 65% en noir de carbone. Ainsi, la densité de puissance élevée des matériaux nanométriques n'est plus limitée par la diffusion des ions  $\text{Li}^+$ , mais par la conductivité électronique entre les particules actives. La conductivité ionique peut constituer aussi un autre facteur limitant.

## 2.2. Facteurs limitants

### 2.2.1. Isolement de certaines cristallites de $\text{TiO}_2(\text{B})$ du réseau électronique

Revenons sur le comportement électrochimique des trois électrodes composites à base de nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La figure 17 regroupe les capacités incrémentales obtenues à différents régimes ( $C/3$ ,  $C$  et  $3C$ ) lors du 8<sup>ième</sup> cycle de chacune des trois électrodes de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Les courbes en noir sont obtenues à  $C/3$ . A ce régime, les pics  $B_1$  et  $B_2$  sont clairement visibles. A noter que l'intensité du pic  $B_1$  diminue de (a) à (c), ce qui sous-entend une différenciation accrue des raies  $B_1$  et  $B_2$  (voir 1.2.2 p.162). De plus, l'intensité des raies liées à l'anatase à 1,75 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en réduction et 1,95 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en oxydation, augmente de (a) à (c). Enfin, concernant l'électrode (a), la distinction entre  $B_1$  et  $B_2$  visible à un régime  $C/3$ , s'estompe légèrement à  $C$  (courbes en gris foncé) tandis qu'elle perdure pour (b) et (c) et disparaît à  $3C$  (courbe en gris clair). Ces observations traduisent une diffusion accrue des ions  $\text{Li}^+$  au sein de l'électrode composite, liée vraisemblablement à la meilleure conductivité électronique, dans les électrodes (c) et (b) que dans (a).

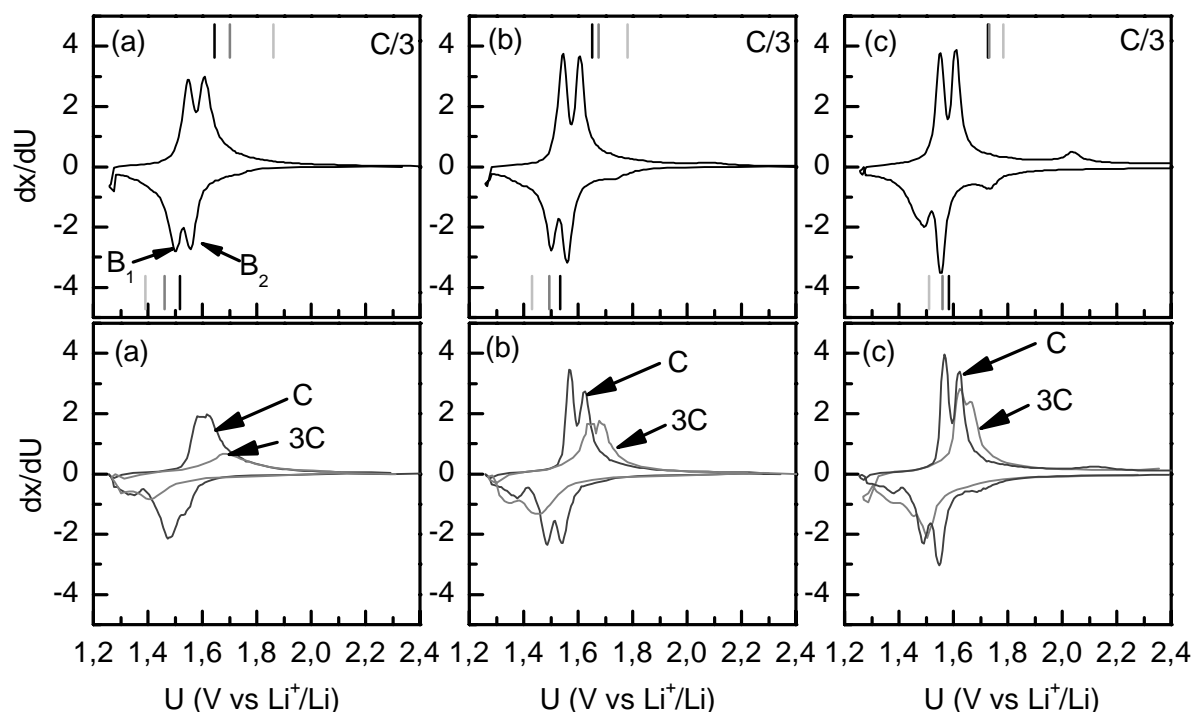
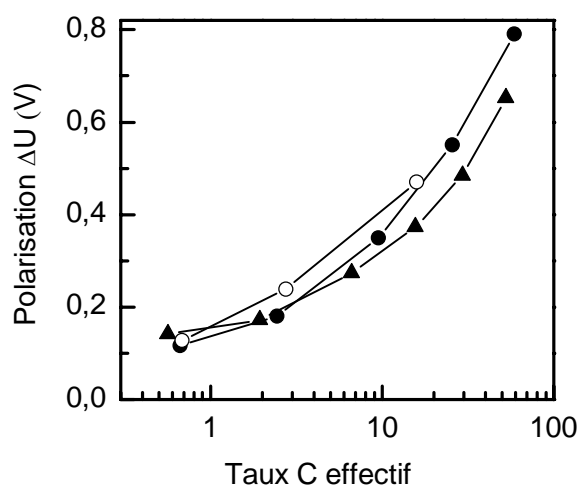


Figure 17 : Capacité incrémentale lors du 8<sup>ième</sup> cycle à  $C/3$  (en noir), à  $C$  (en gris foncé) et  $3C$  (en gris) pour les électrodes composées de  $\text{TiO}_2$ , noir de carbone et liant PVDF dans les proportions (a) 70:24:6 non pressée, (b) 70:24:6 pressée et (c) 44:50:6 . Les barres verticales correspondent aux potentiels moyens.

Les potentiels moyens en réduction et en oxydation sont repérés par des barres verticales sur la figure 17 (en noir à C/3, en gris à C et en gris clair à 3C). On remarque que la polarisation  $\Delta U$ , définie comme la différence de potentiels entre les potentiels moyens en oxydation et en réduction, augmente avec le régime de charge/décharge. De plus, elle diminue entre (a) et (c). La polarisation, pour l'ensemble des courants appliqués, est tracée sur la figure 18, en fonction du régime C effectif, défini, non pas par  $C = I_A / Q_{Th}$  où  $I_A$  est le courant appliqué ( $\text{mA.g}^{-1}$ ) et  $Q_{Th}$  la capacité théorique de  $335 \text{ mAh.g}^{-1}$ , mais par  $C_{Eff} = I_A / Q_{Exp}$  où  $Q_{Exp}$  est la capacité expérimentale. La forme de la polarisation est sensiblement identique pour les trois électrodes, indépendamment de la préparation de l'électrode  $\Delta U = f(C_{Eff})$ .

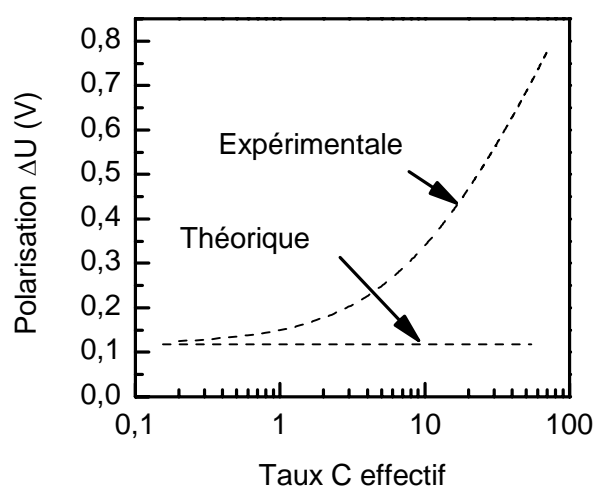


**Figure 18 : Comparaison de la polarisation des trois électrodes extraite du dernier cycle de chaque régime. Les cercles blancs, les cercles noirs et les triangles se réfèrent aux électrodes respectivement non pressée de pourcentages massiques 70:24:6 ( $\text{TiO}_2$ :Noir de carbone:liant), pressée de même composition et non pressée de pourcentages massiques 44:50:6.**

Comme la polarisation, pour un  $C_{Eff}$  donné, est constante pour les trois électrodes, les différences entre les capacités peuvent être attribuées aux nombres de cristallites de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  accessibles électriquement. L'architecture de l'électrode et notamment la manière dont sont connectés les différents éléments de l'électrode composite, i.e. le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  et le noir de carbone ainsi que le  $\text{TiO}_2(\text{B})$  avec l'électrolyte, constituent vraisemblablement un facteur limitant à la densité de puissance. Le pressage de l'électrode facilite la connectivité entre le noir de carbone et le  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , augmentant ainsi le nombre de cristallites de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  connectées au réseau électrique. La même conséquence a lieu lorsque la quantité de noir de carbone augmente.

### 2.2.2. Conductivités électrique et ionique

A 15C, la capacité expérimentale de l'électrode chargée à 50% en noir de carbone, est d'environ  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$ . La charge et la décharge se font en 1 min et 10s. Comparée au temps de diffusion de 0,5 s, cette valeur est donc très élevée. En considérant uniquement ce temps de diffusion, la polarisation à 15C devrait être égale à la polarisation à C ce qui n'est pas le cas (Figure 19). La courbe expérimentale correspond à la moyenne des points expérimentaux. La courbe théorique a été obtenue en supposant une polarisation de  $\Delta U = 1,2 \text{ V}$  en régime infiniment lent.



**Figure 19 : Comparaison des polarisations (a) expérimentale et (b) théorique, en fonction du régime C effectif.**

Une autre source de polarisation entre en jeu et il est probable que la faible conductivité ionique de l'électrolyte et/ou de l'interface électrolyte/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  entrave la cinétique de stockage.

De manière générale, dans le cas des nanomatériaux, la faible densité de puissance n'est plus liée à la faible diffusion des ions  $\text{Li}^+$  de la surface jusqu'au centre des nanoparticules actives (facteur limitant des matériaux micrométrique), mais aux faibles conductivités électronique et ionique de l'électrode composite, i.e. entre nanoparticules.

Le paragraphe suivant s'intéresse aux perspectives possibles dans l'objectif de la réalisation de dispositifs à haute densité de puissance.

### 3. Perspectives : densité de puissance élevée

#### 3.1. Les stratégies

Les cinétiques de charge/décharge des matériaux d'insertion peuvent être divisées en trois étapes : (a) le transport de charges des réservoirs (électrolyte et collecteur d'électrons) aux particules actives, (b) la réaction d'incorporation (insertion d'ions et d'électrons de la surface dans les particules actives), et (c) la diffusion à l'état solide des ions et des électrons, de la surface jusqu'au centre des particules actives. Comme l'étape la plus lente est, en général, l'étape (c), la cinétique du système complet peut être augmentée en réduisant la taille des particules dans l'objectif de diminuer les longueurs de diffusion dans le solide. Cependant, cette stratégie n'a de sens que si, dans l'architecture finale, toutes les particules restent efficacement connectées aux réservoirs électronique et ionique. Comme nous l'avons illustré avec les nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , cette tâche devient ardue lorsque la taille des particules diminue en-dessous de 100 nm. L'effet bénéfique des nanoparticules sur la cinétique de stockage peut alors partiellement voire totalement être perdu.

Deux stratégies permettent d'accroître la densité de puissance: (1) l'enrobage du matériau actif par un conducteur ionique et électronique et (2) la réalisation d'électrodes nanostructurées. Décrivons succinctement ces deux voies.

##### 3.1.1. Enrobage du matériau actif

La figure 20 schématise la distribution idéale d'électrons et d'ions autour du matériau actif. Dans un tel cas, les fils électronique et ionique sont tels que les deux phases (électrolyte liquide et noir de carbone) entourent complètement la surface de chaque particule active.

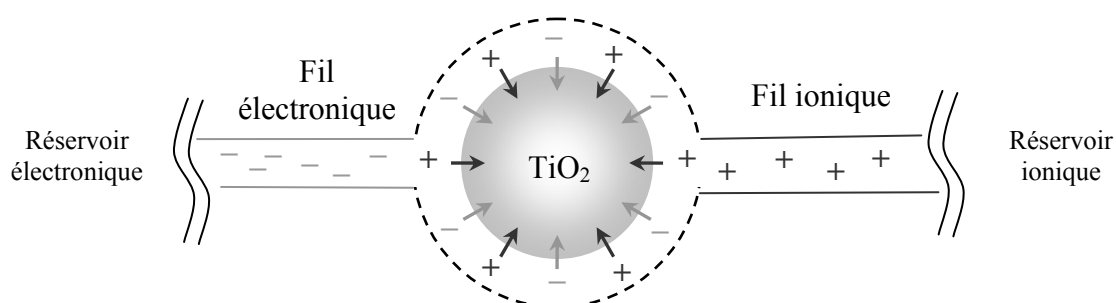


Figure 20 : Schéma d'une distribution idéale d'électrons et d'ions autour du matériau actif  $\text{TiO}_2$ .<sup>40</sup>

En pratique, une telle technologie, fournissant une distribution homogène des deux différentes phases autour des particules nanométriques, n'existe pas et une certaine proportion des particules restent sans connexion à l'une ou l'autre des phases.

Une des solutions les plus prometteuses est la préparation de nanocouches de carbone à la surface des matériaux actifs.<sup>41-47</sup> Ces dépôts, conducteurs électroniques, doivent être aussi conducteurs ioniques. Différentes voies conduisent à leur formation. Elles font intervenir en général une étape de recuit, comme la méthode de calcination de l'acide citrique  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  à 900 °C,<sup>48</sup> où l'hybridation  $\text{sp}^2$ , apparaissant probablement entre 500°C et 600°C, permet d'augmenter la conductivité électronique. Cependant, comme la variété  $\text{TiO}_2(\text{B})$  se transforme en  $\text{TiO}_2$  anatase vers 550°C, l'utilisation de ces méthodes semble préjudiciable à la stabilité de cette variété.

### 3.1.2. Electrodes nanostructurées

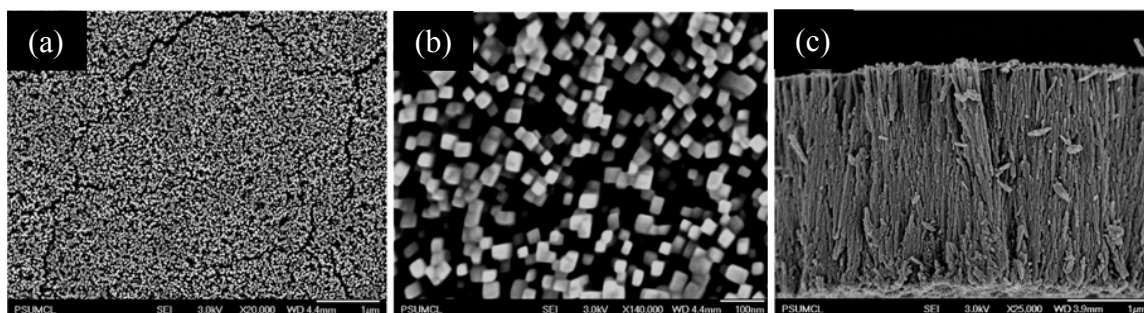
Les matériaux d'oxydes nanostructurés, tels que les nanotubes, les nanofils ou les nanorubans orientés verticalement par rapport à la surface d'un substrat, ont attiré l'attention à cause de leur grande surface spécifique leur conférant des performances remarquables.<sup>49</sup> En particulier, les dépôts nanostructurés de  $\text{TiO}_2$  sont largement développés grâce à leur large gamme d'applications potentielles dans les domaines de l'électronique, de l'optique, de la catalyse et de la conversion et du stockage de l'énergie.<sup>50-52</sup>

Différentes voies en solution permettent la réalisation de films de  $\text{TiO}_2$  sous forme de nanotubes, de nanofils ou de nanorubans orientés.

#### 3.1.2.1. Nanoréseaux sur substrat dépourvu de titane

Les deux étapes que sont (1) l'hydrolyse d'un oxyde métallique dispersé au sein de solutions aqueuses ou organiques, suivie (2) d'une croissance par nucléation sur un substrat, constituent une voie intéressante en vue de la réalisation de films nanostructurés. En contrôlant l'hydrolyse/condensation du précurseur (pH, force ionique, température, concentration), ainsi que la nucléation sur les substrats, des réseaux peuvent être formés. Les germes sur les substrats agissent comme des points d'ancrage à la croissance anisotrope du cristal selon les directions faciles de cristallisation et des nano-objets allongés et orientés peuvent être générés.<sup>53, 54</sup>

En 2008, la formation de nanorubans orientés de  $\text{TiO}_2$  rutile a été reporté par X. Feng et al.<sup>55</sup> Les précurseurs de titane (tétrabutoxyde de titane et tétrachlorure de titane) sont solubilisés dans un solvant organique, le toluène. Une faible quantité d'acide chlorhydrique concentré est ajoutée. Lors du traitement en autoclave à  $180^\circ\text{C}$  pour des temps compris entre 30 min et 48 h, des nanofibres monocristallines de plusieurs microns de longueur croissent perpendiculairement au substrat. Leur longueur varie de 2,1 à  $4\ \mu\text{m}$  selon la durée du traitement thermique. Les groupements hydrophiles, présents en grand nombre sur la surface du substrat de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , (FTO), agissent comme des centres de nucléation. La figure 21 présente les images MEB obtenues après un traitement en autoclave à  $180^\circ\text{C}$  pendant 24h. Des nanorubans à section carré de variété rutile sont formés verticalement au substrat, d'environ  $3\ \mu\text{m}$  de haut et de 20 à 30 nm de large.



**Figure 21 : Image MEB de nanorubans de  $\text{TiO}_2$  orientés verticalement sur un substrat de FTO, issu d'un traitement en autoclave à  $180^\circ\text{C}$  pendant 24h, (a,b) vue de dessus et (c) vue de côté.**

Il serait, par conséquent, intéressant d'évaluer les performances électrochimiques d'un tel dépôt.

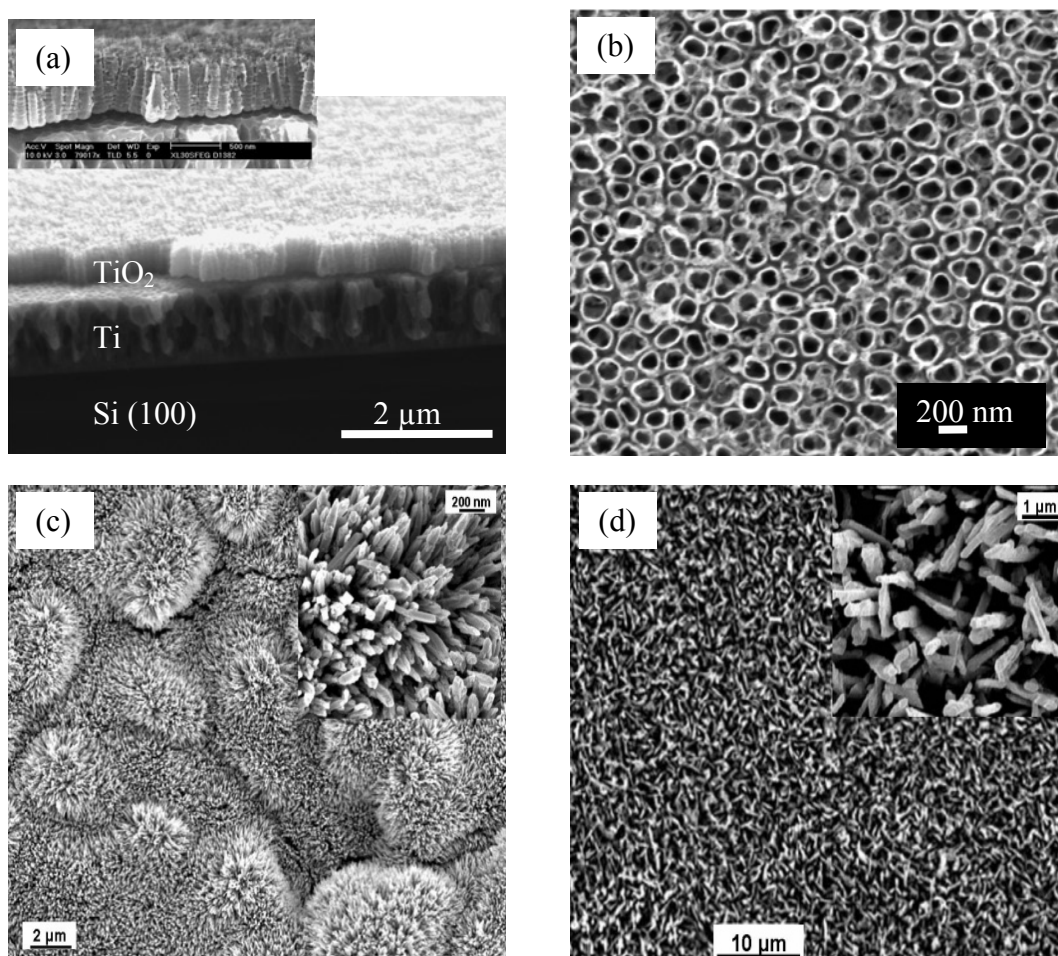
### 3.1.2.2. Nanoréseaux sur substrat en titane.

La formation de dépôts de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés peut aussi se faire via un substrat de Ti. La figure 22 présente les images de dépôts obtenus par différentes méthodes.

L'anodisation de films de Ti, initiée par Zwilling et al.,<sup>56</sup> baignés dans des électrolytes aqueux d'acide fluorhydrique est l'une d'entre elle. Les figures 22 (a,b) présentent les résultats d'imagerie électronique, pour des nanotubes orientés perpendiculairement à un substrat de Ti.<sup>57</sup> Ils sont obtenus par anodisation électrochimique du film de Ti à 20 V pendant 15 min. G. K. Mor et al.<sup>58</sup> ont décrit de manière exhaustive cette technique. Les différentes étapes de formation des nanotubes peuvent se résumer ainsi. Un oxyde de titane est formé à la surface du Ti. Des petits trous apparaissent ensuite et grossissent sous forme de pores creusés dans le

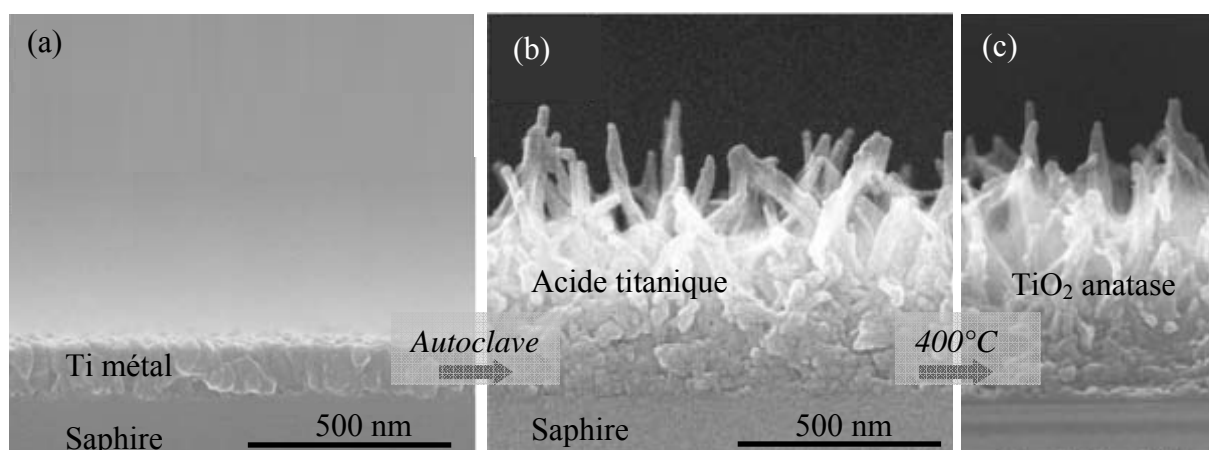


titane qui s'allongent en profondeur pour former des nanotubes. Leur morphologie semble propice à la réalisation de batterie à densité de puissance élevée. Comme l'oxyde de titane formé est amorphe, un recuit est alors nécessaire afin de cristalliser la structure en anatase. L'oxydation d'une surface de titane métallique est aussi possible au contact de l'eau oxygénée. La figure 22(c) est issue de la référence.<sup>59</sup> Le titane métallique au contact d'une grande quantité d'eau oxygénée à 80°C, s'est transformé à la surface après 3 jours de traitement en nanorubans de variétés anatase et rutile. Un traitement thermique en présence d'acétone peut aussi oxyder le titane métallique. La figure 22(d) présente les images MEB extraites des travaux de X. Peng et al.<sup>60</sup> La surface de la plaque de Ti s'est, là aussi, transformée, suite à un traitement à 850°C, en nanorubans de  $\text{TiO}_2$ , de variété rutile.



**Figure 22:** Dépôts de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés extraits de la littérature. Ils sont formés à partir de l'oxydation d'un substrat en Ti : (a,b) par anodisation à 20V pendant 15 min à température ambiante et dans un électrolyte aqueux de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  1 mol.L<sup>-1</sup>, de NaOH 1 mol.L<sup>-1</sup> et de 0.5 % en masse de HF, (c) par réaction avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%),<sup>59</sup> (d) par réaction à haute température avec l'acétone.<sup>60</sup>

Une autre technique intéressante, proche de la synthèse de type Kasuga,<sup>61</sup> permet la formation d'un réseau de nano-objets allongés perpendiculairement au substrat en titane. Le titane métallique en milieu NaOH concentré ( $\sim 10 \text{ mol.L}^{-1}$ ) subit une oxydation en surface conduisant à la formation de titanate de sodium, qui après échange ionique et recuit, se transforme en  $\text{TiO}_2$ . En 2007, M. Miyauchi et H. Tokudome<sup>62</sup> ont rapporté la transformation d'un dépôt de titane métallique, obtenu par pulvérisation RF, (Figure 23(a)) en acide titanique (Figure 23(b)) suite à un traitement en autoclave à  $120^\circ\text{C}$  pendant 2h en solution NaOH  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ , suivi d'un échange ionique en solution  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . La signature par DRX, non présentée ici, est typique de celle des nanotubes d'acide titanique lamellaire. Après recuit à  $500^\circ\text{C}$ , la variété anatase apparaît. D'après les images MEB, la morphologie semble conservée (Figure 23(c)). Cependant, d'après les résultats que nous avons formulés au chapitre III, il est probable que la transformation des nanotubes d'acide titanique en  $\text{TiO}_2$  anatase vers  $500^\circ\text{C}$  soit accompagnée d'un changement de morphologie, et que des rubans (non poreux) de faibles dimensions soient formés.



**Figure 23:** Images MEB de (a) titane déposé par pulvérisation magnétron rf avant traitement, (b) après traitement sous autoclave à  $120^\circ\text{C}$  pendant 2h dans une solution de NaOH  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ , suivi d'un échange ionique en solution acide et (c) après recuit à  $500^\circ\text{C}$  pendant 1h sous air.

Des résultats similaires ont été obtenus en 2008 par S. Wu et al.<sup>63</sup>

Essayons donc de reproduire ces types de dépôts de  $\text{TiO}_2$  nanostructurés sur substrat de titane afin d'évaluer leur densité de puissance.

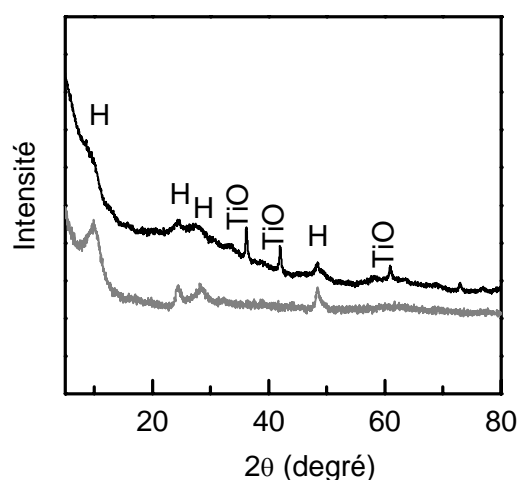
### 3.2. Electrodes de $\text{TiO}_2$ nanostructurées

Une plaque carrée en titane (Goodfellow) de  $1 \text{ cm}^2$  est déposée au fond du ballon en téflon. 30 mL de  $\text{NaOH } 12 \text{ mol.L}^{-1}$  sont ajoutés. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile à  $150^\circ\text{C}$  pendant 6 jours. A la fin de la réaction, la plaquette est retirée de la solution et placée dans 50 mL d'une solution  $\text{HNO}_3 \text{ } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  pendant 30 min à température ambiante. Finalement, la plaquette est placée dans 50 mL d'eau ultra-pure pendant 30 min avant d'être séchée à  $70^\circ\text{C}$ , puis découpée en quatre morceaux de  $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ .

#### 3.2.1. Variétés et morphologies

La partie supérieure (face vers le haut pendant le reflux) est grattée sur 3 des 4 morceaux. La poudre récupérée est versée dans un capillaire. La figure 24 présente le diagramme de diffraction X réalisé sur ce capillaire. Les pics fins correspondent à l'oxyde de titane  $\text{TiO}$ , tandis que les pics larges, repérés par la lettre H, sont ceux de l'acide titanique lamellaire. Pour comparaison, le diagramme de l'acide titanique sous forme de nanotubes, dont la synthèse et les caractérisations sont présentées au chapitre III § 1.2.1, est ajouté en gris.

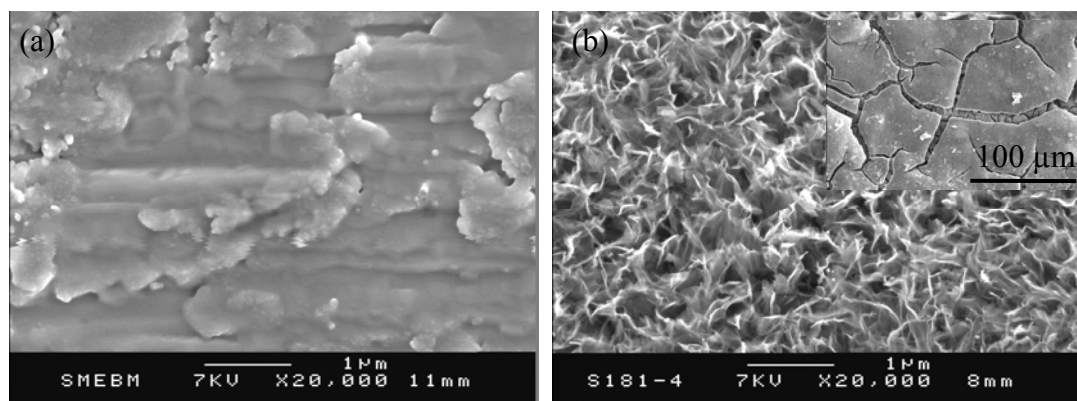
**Figure 24 :** En noir, diagramme de diffraction X réalisé après avoir gratté et récupéré le dépôt généré sous reflux à  $150^\circ\text{C}$  pendant 6h.  $\text{TiO}$  et H renvoient aux variétés  $\text{TiO}$  (JCPDS : 86-2352), acide titanique lamellaire respectivement. En gris, diagramme des nanotubes d'acide titanique présenté au chapitre III.



Ainsi, pendant le reflux, le titane métallique a été oxydé en surface pour former l'oxyde de titane  $\text{TiO}$  avant que n'apparaisse le titanate de sodium. La faible cristallinité laisse présager la formation de nanofeuillets et/ou nanotubes. Ainsi, malgré un reflux de 6 jours, le dépôt semble dépourvu de nanorubans. La faible surface spécifique de la plaque de titane peut expliquer l'absence de cette morphologie.

La figure 25 présente les images MEB du titane métallique (a) avant et (b) après le traitement alcalin. Une surface nanostructurée a été formée. Elle est composée de nanofeuillets et/ou nanotubes. Le changement de morphologie suite au traitement, est conforme à celui relaté par

les équipes de M. Miyauchi<sup>62</sup> et de S. Wu.<sup>63</sup> notons, qu'à faible grandissement (insert de la figure 25(b)), des craquelures sont observables.



**Figure 25 : Images MEB de la surface du titanate métallique (a) avant reflux et (b) après reflux pendant 6 jours à 120°C.**

Afin de déshydrater le composé lamellaire, un recuit à 500°C est opéré sur la plaquette de 5 mm x 5 mm. Aucun changement de morphologie n'est observé sur les images MEB (non exposées ici).

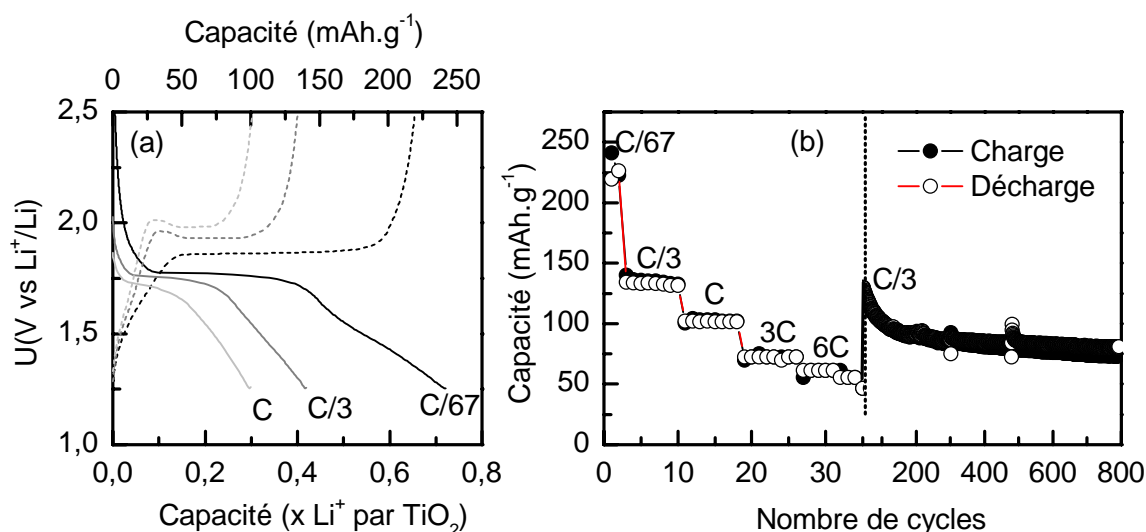
Intéressons-nous maintenant aux performances électrochimiques de ce dépôt nanostructuré de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.2.2. Performances électrochimiques

La figure 26 présente les résultats des mesures électrochimiques effectuées sur le dépôt nanostructuré de  $\text{TiO}_2$ . Sur la figure 26(a), le potentiel est tracé en fonction de la capacité. La première réduction, représentée en noir, a duré 48h. La signature est typique de l'anatase avec un plateau en potentiel à 1,76 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .<sup>13, 15</sup> L'apparition de cette variété est attribuée à la transformation de l'acide titanique précurseur lamellaire au cours du recuit. Comme la masse du dépôt de  $\text{TiO}_2$  ne peut pas être mesurée de manière directe, une estimation de celle-ci peut s'obtenir en considérant une capacité en régime lent de 0,72  $\text{Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ , valeur classiquement reportée dans la littérature pour les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  anatase.<sup>64,65</sup> La surface de 5 mm x 5 mm possède par conséquent environ 0,2 mg de  $\text{TiO}_2$  soit  $\sim 1,0 \text{ mg.cm}^{-2}$  ce qui constitue une masse relativement faible. En régime plus rapide, la capacité diminue de manière drastique avec des plateaux de potentiel réduits (Figure 26(a) : traits gris et gris clairs).

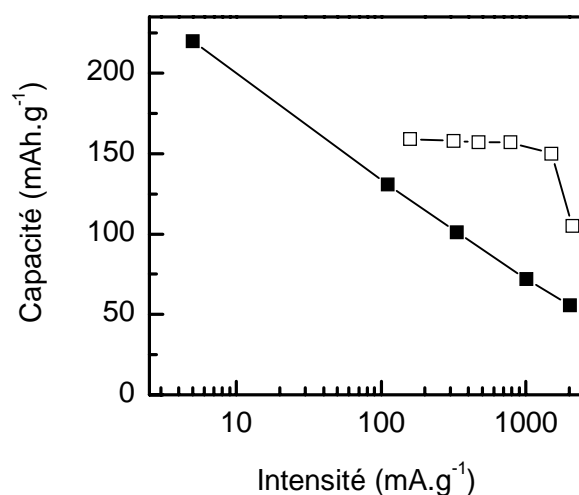
La figure 26(b) présente la capacité et la cyclabilité de l'électrode de  $\text{TiO}_2$  nanostructurée entre C/67 et 6C. Jusqu'au cycle 35, la cyclabilité apparaît satisfaisante malgré de faibles

capacités. Du 36<sup>ième</sup> au 800<sup>ième</sup> cycle est tracée la capacité à C/3. Elle diminue fortement jusqu'au 200<sup>ième</sup> cycle environ puis se stabilise à  $\sim 75 \text{ mAh.g}^{-1}$ .



**Figure 26 :** Mesures électrochimiques réalisées sur le dépôt nanostructuré de  $\text{TiO}_2$ . (a) Potentiel en fonction de la capacité à C/67 (noir), C/3 (gris) et C (gris clair). Réduction : trait plein. Oxydation : pointillé. (b) Capacité en fonction du nombre de cycles à différents régimes. "C" est le régime C.

Même si ces premiers résultats sont en deça de ceux reportés par H. G. Jung et al,<sup>35</sup> comme il apparaît sur la figure 27, ils n'en restent pas moins intéressants et prometteurs.



**Figure 27 :** Capacité réversible de l'anatase en fonction de l'intensité du courant appliqué. Les carrés noirs se réfèrent au dépôt d'anatase nanostructuré (les capacités ont été prises au 8<sup>ième</sup> cycle de chaque régime), les carrés blancs aux résultats de H. G. Jung et al.<sup>35</sup>

La polarisation est, au cycle 100, de  $\Delta U_{100} = U_{Ox} - U_{Red} = 1,89 - 1,65 = 0,24 \text{ V}$ . Elle passe au cycle 800 à  $\Delta U_{800} = 0,27 \text{ V}$ . La baisse de capacité n'est donc pas accompagnée d'une augmentation de la polarisation à  $C/3$ . Il est probable que les craquelures observées sur les images MEB détériorent le contact entre le titane métallique et certaines cristallites de  $\text{TiO}_2$ . Un régime plus rapide ainsi qu'un grand nombre de cycles reviennent vraisemblablement à isoler certaines cristallites d'anatase, diminuant ainsi la capacité.

Les perspectives sont doubles: (1) comprendre l'origine des craquelures afin de limiter leur densité et (2) réaliser des reflux de plus longues durées ou de concentration en soude plus élevée afin de générer, non pas des nanofeuillets/nanotubes mais des nanorubans précurseurs de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .

## Conclusion du chapitre V

La synthèse de titanate à reflux en milieu alcalin pendant une durée de 7 jours suivie d'un échange ionique en milieu acide, conduit à un acide titanique, dépourvu de porosité interne car il se présente sous forme de nanorubans, et à l'absence de nanosphères. Après un recuit entre  $400^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ , l'acide titanique se transforme principalement en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . La quantification par spectroscopie Raman indique une proportion d'anatase infime, évaluée à 1% à  $400^\circ\text{C}$  et à 5% à  $500^\circ\text{C}$ . Le recuit, qui permet la déshydratation de l'acide titanique, favorise l'augmentation de la taille des cristallites, d'après la diffraction des rayons X, ainsi qu'une quantité importante d'ions  $\text{Li}^+$  insérés au sein de la batterie lithium métal, tout en limitant la polarisation. Ainsi, un recuit à  $500^\circ\text{C}$  améliore notablement les performances électrochimiques par rapport à une calcination à  $400^\circ\text{C}$ . Lorsque la cristallinité du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est élevée et le régime d'insertion lent, le stockage des ions  $\text{Li}^+$  au sein du  $\text{TiO}_2(\text{B})$  intervient selon 4 processus, donnant lieu à 4 pics sur la courbe de capacité incrémentale qui peuvent se décomposer en 4 pics de forme Lorentzienne. Ils sont proches les uns des autres et sont situés à 1,46 V, 1,52V, 1,57 V et 1,68 V en réduction et à 1,49 V, 1,52V, 1,60 V et 1,70 V en oxydation. Leur lien avec les différents sites lacunaires disponibles reste à préciser. Durant la première réduction, ces quatre pics contribuent à  $0,63 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  pour une capacité totale de  $0,88 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ . Les  $0,25 \text{ Li}^+$  restants sont liés à l'insertion dans l'anatase ( $\sim 0,06 \text{ Li}^+$ ), à la décomposition probablement de  $\text{POF}_3$  et  $\text{PF}_5$  entre 1,9 et 2,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ( $\sim 0,065 \text{ Li}^+$ ) et à une capacité non attribuée pour le moment entre 1,25 et 1,4 V ( $0,135 \text{ Li}^+$ ).

La perte de capacité de l'ordre de  $0,16 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  lors du second cycle s'explique en partie par l'irréversibilité de la réaction de décomposition entre 1,9 et 2,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . A partir du cycle 2, la cyclabilité des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est correcte. La formulation de l'électrode a un impact important sur les performances de l'électrode composite. Ainsi, pour une composition dans les proportions en masse 70:25:5 pour respectivement le  $\text{TiO}_2$ , le noir de carbone et le liant, la capacité diminue rapidement avec l'augmentation du courant appliqué. A titre d'exemple, à 6C, la capacité n'est plus que de  $30 \text{ mAh.g}^{-1}$ , soit  $0,09 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ . En pressant cette même électrode à 8 kbar, les performances s'améliorent sensiblement, la capacité atteignant  $75 \text{ mAh.g}^{-1}$  à 6C ( $0,22 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ ). Enfin, en augmentant la proportion en noir de carbone à 50% en masse, la cyclabilité et la capacité, référencée par rapport à la masse de  $\text{TiO}_2$ , deviennent très intéressantes. A 6C, la capacité réversible est de  $125 \text{ mAh.g}^{-1}$ ,

soit  $0,37 \text{ Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$  et se maintient à  $100 \text{ mAh.g}^{-1}$  à  $15\text{C}$ , soit 50% de sa capacité réversible à  $\text{C}/3$  pour des temps de charge et de décharge de 1 min et 10 sec.

La dépendance des performances avec la formulation de l'électrode permettent de pointer un des facteurs limitant la densité de puissance qu'est la conductivité électrique de l'électrode composite. L'étude de la polarisation en fonction du régime  $\text{C}$  effectif a montré qu'une électrode non pressée ou dont la teneur en noir de carbone est trop faible, présente des cristallites isolées du réseau électronique. La capacité est alors abaissée. Comme l'ensemble des électrodes à base de nanomatériaux, la densité de puissance des nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  est, plus faible que celle attendue en considérant, comme facteur limitant, la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  de la surface des cristallites de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  à leur cœur. De manière générale, les faibles conductivités ionique et électronique sont vraisemblablement à l'origine de la perte de capacité en régime élevé.

Afin d'accroître la densité de puissance, la nanostructuration du matériau actif sur le contact métallique apparaît être une solution adaptée. En milieu fortement basique, il est possible de nanostructurer des titanates de sodium selon la méthode de type Kasuga. Une plaque de titane métallique a ainsi été soumise à un reflux en solution basique. Après quelques jours de traitement, la surface du  $\text{Ti}$  s'est recouverte de monoxyde de titane ( $\text{TiO}$ ) et de titanate de sodium sous forme de nanofeuillets et/ou de nanotubes. Après échange ionique et recuit à  $500^\circ\text{C}$ , la variété anatase est apparue. L'absence de nanorubans de titanate explique l'absence de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . En partie à cause des craquelures observées, les performances électrochimiques s'avèrent cependant en deçà de celles attendues. La densité de craquelures importante observée à la surface de l'électrode engendre probablement une faible conductivité électronique et par conséquent une faible densité de puissance. Ces premiers résultats laissent présager des performances électrochimiques intéressantes pour les dépôts nanostructurés sur substrat de titane.



## Références bibliographiques

- 1 Armstrong A. R., Armstrong G., Canales J., Bruce P. G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* ; **43** (2004) p.2286.
- 2 Brohan L., Marchand R.; *Solid State Ionics* ; **9-10** (1983) p.419.
- 3 Ogumi Z., Inaba M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* ; **71** (1998) p.521.
- 4 Murphy D. W., Cava R. J., Zahurak S. M., Santoro A.; *Solid State Ionics* ; **9-10** (1983) p.413.
- 5 Ferg E., Gummow R. J., De Kock A., Thackeray M. M.; *J. Electrochem. Soc.* ; **141** (1994) L147.
- 6 Colbow K. M., Dahn J. R., Haering R. R.; *J. Power Sources* ; **26** (1989) p.397.
- 7 Brousse T., Fragnaud P., Marchand R., Schleich D. M., Bohnke O., West K.; *J. Power Sources* ; **68** (1997) p.412.
- 8 Reddy M. A., Kishore M. S., Pralong V., Varadaraju U. V., Raveau B.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **10** (2) (2007) A29.
- 9 Reddy M. A., Pralong V., Varadaraju U. V., Raveau B.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **11** (8) (2008) A132.
- 10 Baudrin E., Cassaignon S., Koelsch M., Jolivet J.-P., Dupont L., Tarascon J.-M.; *Electrochem. Commun.* ; **9** (2007) p.337.
- 11 Hu Y.-S., Kienle L., Guo Y.-G., Maier J.; *Adv. Mater.* ; **18** (2006) p.1421.
- 12 Wagemaker M., Borghols W. J. H., Mulder F. M.; *J. Am. Chem. Soc.* ; **129** (2007) p.4323.
- 13 Hardwick L. J., Holzapfel M., Novák P., Dupont L., Baudrin E.; *Electrochim. Acta* ; **52** (2007) p.5357.
- 14 Wagemaker M., Kentgens A. P. M., Mulder F. M.; *Nature* ; **418** (2002) p.397.
- 15 Wagemaker M., Van de Krol R., Kentgens A. P. M., Van Well A. A., Mulder F. M. ; *J. Am. Chem. Soc.* ; **123** (2001) p.11454.
- 16 Zukalová M., Kalbáč M., Kavan L., Exnar I., Graetzel M.; *Chem. Mater.* ; **17** (2005) p.1248.
- 17 Qamar M., Yoon C. R., Oh H. J., Kim D. H., Jho J. H., Lee K. S., Lee W. J., Lee H. G., Kim S. J.; *Nanotechnology* ; **17** (2006) p.5922.
- 18 Wei M., Qi Z.-M., Ichihara M., Honma I., Zhou H.; *Chem. Phys. Lett.* ; **424** (2006) p.316.
- 19 Morgado E. Jr, Jardim P. M., Marinkovic B. A., Rizzo F. C., de Abreu M. A. S., Zotin J. L., Araújo A. S.; *Nanotechnology* ; **18** (2007) p.495710.
- 20 Bavykin D. V., Parmon V. N., Lapkin A. A., Wamsh F. C., *J. Mater. Chem.* ; **14** (2004) p.3370.
- 21 Wang Y., Wu M., Zhang W. F.; *Electrochim. Acta* ; **53** (2008) p.7863.
- 22 Aurbach D., Zaban A.; *J. Electroanalytical Chem.*; **393** (1995) p.43.
- 23 Aurbach D., Ein-Eli Y.; *Langmuir* ; **8** (1992) p.1845.
- 24 Takehara Z.I., Oguri Z., Kanamura K., Uchimoto Y. ; *N. Doddapaneni and A.R. Landgrebe (Eds.), Lithium Batteries, Electrochemical Society Softbound Series PV 94-4, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1994, p.13.*
- 25 Kanamura K., Shiraishi S., Yamura H.; Takehara Z.; *J. Electrochem. Soc.*; **141** (1994) p.2379.
- 26 Xu K., Zhuang G. V., Allen J. L., Lee U., Zhang S. S., Ross P. N., Richard Jow T. ; *J. Phys. Chem. B*; **110** (2006) p.7708.
- 27 Kavan L., Prochazka J., Spitler T. M., Kalbac M., Zukalova M., Drezen T., Gratzel M.; *J. Electrochem. Soc.* ; **150** (2003) A1000.
- 28 Bard J., Faulkner L. R.; *Electrochemical Methods*, Wiley, New-York, 1980.
- 29 Exnar I., Kavan L., Huang S.Y., Grätzel M.; *J. Power Sources* ; **68** ( 1997 ) p.720.
- 30 Zhang H., Li G. R., An L. P., Yan T. Y., Gao X. P., Zhu H. Y.; *J. Phys. Chem. C* ; **111** (2007) p.6143.
- 31 Inaba M., Oba Y., Niina F., Murota Y., Ogino Y., Tasaka A., Hirota K.; *J. Power Sources* ; **189** (2009) p.580.
- 32 An L. P., Gao X. P., Li G. R., Yan T. Y., Zhu H. Y., Shen P. W.; *Electrochem. Acta* ; **53** (2008) p.4573.
- 33 Armstrong G., Armstrong A. R., Canales J., Bruce P. G.; *Electrochem. Solid-State Lett.* ; **9(3)** (2006) A139.
- 34 Amatucci G. G., Badway F., Du Pasquier A., Zheng T.; *J. Electrochem. Soc.* ; **148(8)** (2001) A930.
- 35 Jung H. G., Oh S. W., Ce J., Jayaprakash N., Sun Y.-K.; *Electrochem. Comm.*; **11** (2009) p.756.
- 36 Qiao H., Wang Y., Xiao L., Zhang L.; *Electrochem. Comm.*; **10** (2008) p.1280.
- 37 Jiang C. , Honma I., Kudo T., Zhouz H.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **10(5)** (2007) A127.
- 38 Jiang C., Hosono E., Zhou H.; *Nano Today*; **1(4)** (2006) p.28.
- 39 Kang B., Ceder G.; *Nature*; **458** (2009) p.190.
- 40 Gaberscek M., Dominko R., Bele M., Remskar M., Jamnik J.; *Solid State Ionics* ; **177** (2006) p.3015.
- 41 Chen Z., Dahn J.R., *J. Electrochem. Soc.* ; **149** (2002) A1184.
- 42 Croce F., D'Epifanio A., Hassoun J., Deptula A., Olazac T., Scrosati B.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **5** (2002) A47.
- 43 Huang H., Yin S.-C., Nazar F.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **4** (2001) A170.
- 44 Barker J., Saidi M.Y., Swoyer J.L.; *Electrochem. Solid-State Lett.*; **6** (2003) A53.
- 45 Dominko R., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., Pejovnik S., Jamnik J.; *J. Electrochem. Soc.*; **152** (2005) A607.

- 46 Dominko R., Goupil J.M., Bele M., Gaberscek M., Remskar M., Hanzel D., Jamnik J.; *J. Electrochem. Soc.*; **152** (2005) A858.
- 47 Gaberscek M., Dominko R., Bele M., Remskar M., Hanzel D., Jamnik J.; *Solid State Ion.*; **176** (2005) p.1801.
- 48 Moskon J., Dominko R., Gaberscek M., Cerc-Korosec R., Jamnik J.; *J. Electrochem. Soc.*; **153** (2006) A1805.
- 49 Rao C.N.R., Nath M.; *Dalton Trans.*; (2003) p.1.
- 50 Wang P., Zakeeruddin S.M., Moser J.E., Nazeeruddin M.K., Sekiguchi T., Graätzel M.; *Nat. Mater.*; **2** (2003) p.402.
- 51 Beranek R., Tsuchiya H., Sugishima T., Macak J.M., Taveira L., Fujimoto S., Kisch H., Schmuki P.; *Appl. Phys. Lett.*; **87** (2005) p.243114.
- 52 Xie Y.; *Electrochim. Acta* ; **51** (2006) p.3399.
- 53 Vayssieres L.; *Int. J. Nanotechnol.*; **1** (2004) p.1.
- 54 Vayssieres L.; *Pure Appl. Chem.*; **78** (2006) p.1745.
- 55 Feng X., Shankar K., Varghese O. K., Paulose M., Latempa T. J., Grimes C. A.; *Nanoletters* ; **8(11)** (2008) p.3781.
- 56 Zwillig V., Darque-Ceretti E., Boutry-Forveille A.; *Electrochim. Acta* ; **45** (1999) p.921.
- 57 Premchand Y.D., Djenizian T., Vacandio F., Knauth P.; *Electrochem. Comm.* ; **8** (2006) p.1840.
- 58 Mor G. K., Varghese O. K., Paulose M., Shankar K., Grimes C. A.; *Solar Energy Materials & Solar Cells* ; **90** (2006) p.2011.
- 59 Wu J.M. ; *J. Cryst. Growth* ; **269** (2004) p.347.
- 60 Peng X., Chen A. ; *J. Mater. Chem.* ; **14** (2004) p.2542.
- 61 Kasuga T., Hiramatsu M., Hosun A., Sekino T., Niihara K.; *Langmuir* ; **14** (1998) p.3160.
- 62 Miyauchi M., Tokudome H.; *J. Mater. Chem.*; **17** (2007) p.2095.
- 63 Wu S., Liu X., Hu T., Chu P. K., Ho J. P. Y., Chan Y. L., Yeung K. W. K., Chu C. L., Hung T. F., Huo K. F., Chung C. Y., Lu W. W., Cheung K. M. C., Luk K. D. K.; *Nanoletters* ; **8(11)** (2008) p.3803.
- 64 Cava R. J., Murphy D. W., Zahurak S., Santoro A., Roth R. S.; *J. Solid State Chem.* ; **53** (1984) p.64.
- 65 Zachau-Christiansen B., West K., Jacobsen T., Atlung S.; *Solid State Ionics* ; **28-30** (1988) p.1176.

## CONCLUSION GENERALE

Le dioxyde de titane, matériau abondant, relativement bon marché et faiblement toxique a subi, ces dernières décennies, un regain d'intérêt pour ses applications en photocatalyse, photohydrophilicité et photovoltaïque. Une application en marge, que nous avons souhaité étudiée, concerne le stockage électrochimique (électron/Li<sup>+</sup>) pour la réalisation d'accumulateurs.

Parmi les onze variétés de TiO<sub>2</sub> répertoriées actuellement, sept sont stables à pression et à température ambiante (du moins dense au plus dense) : la hollandite (TiO<sub>2</sub>(H)), le TiO<sub>2</sub>(B), la ramsdellite (TiO<sub>2</sub>(R)), l'anatase, la brookite, le rutile et la columbite. Hormis la variété hollandite pour laquelle le stockage des ions Li<sup>+</sup> est difficile malgré de larges tunnels, la structure la moins dense est la variété métastable TiO<sub>2</sub>(B). Les canaux de lacunes selon les 3 axes cristallographiques en font un candidat prometteur.

Les méthodes de synthèse du TiO<sub>2</sub>(B) sont moins nombreuses que celles des variétés plus stables anatase et rutile. Initiée par Kasuga et al en 1997, la méthode de synthèse, en trois étapes, que nous avons suivie est une de ces voies.

Dans une première partie, la synthèse de titanate de sodium, constituant la première étape, a été étudiée. Le traitement à reflux, d'oxyde de titane amorphe à grande surface spécifique dans une solution concentrée de soude, a conduit, après la dissolution du précurseur, à la formation d'un titanate de sodium de formule générale (NaOH)<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> avec  $x = 0,3-0,5$  et  $y = 0,4-0,7$ . Quatre morphologies ont été rencontrées suivant les conditions de synthèse : les nanotubes, les semi-nanotubes, les nanorubans et les nanosphères; les trois premières étant des composés lamellaires et la dernière amorphe. Trois avancées majeures ont été réalisées concernant les titanates de sodium. En premier lieu, les études par DRX, MET et Raman ont démontré la structure pseudo-lépidocrocite (agencement des feuilletts d'oxyde de titane en anti-phase) des composés lamellaires. La surstructure d'ordre 7 suivant *c*\*, uniquement pour les nanorubans, a été confirmée. En second lieu, ces mêmes techniques d'analyse, complétées par les méthodes BET/BJH, ont permis de proposer un modèle de transformation des nanotubes, en semi-nanotubes puis en nanorubans par dépliement suivant *c* et par croissance suivant *b*, les nanotubes adoptant vraisemblablement un enroulement en oignon. La concentration importante en soude de la suspension (~12 mol.L<sup>-1</sup>) et l'agitation vigoureuse favorisent la cinétique de croissance des titanates. Enfin, les nanosphères, morphologie non mentionnée dans la littérature, ont été rencontrées. Elles proviennent de la dissolution partielle

ou totale des nanorubans lorsque la concentration en soude devient trop élevée (seuil non déterminé). Leur formation peut être contrôlée par la concentration en soude de la suspension lors du reflux et pendant le séchage du titanate. Ces particules sont caractérisées par une densité surfacique importante en carbonates physi- et chimi- sorbés.

Dans un second temps, l'échange ionique des ions  $\text{Na}^+$  par des protons  $\text{H}^+$  en solution acide  $\text{HNO}_3$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et à température ambiante, a été étudié. Il constitue la seconde étape de la synthèse. Les composés échangés, appelés *acides titaniques* ont conservés leur morphologie et leur variété. Les formulations générales sont  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$  avec  $y \approx 0,69$ ,  $y \approx 0,84$  et  $y \approx 0,82$  pour les nanotubes, les nanorubans et les nanosphères respectivement ; les semi-nanotubes ayant une quantité d'eau, dans l'espace interfeuillet, intermédiaire entre les nanotubes et les nanorubans.

Enfin, le recuit constitue la troisième et dernière étape de la synthèse. Il entraîne la déshydratation des acides titaniques en  $\text{TiO}_2$ . Les températures de transformation des quatre composés et les variétés de  $\text{TiO}_2$  qui en découlent ont été clairement identifiées et permettent d'expliquer l'origine du polymorphisme des synthèses de type « Kasuga ». Les nanotubes de variété pseudo-lépidocrocite sont stables au delà de  $400^\circ\text{C}$ , à  $500^\circ\text{C}$ , le changement de morphologie *tube* vers *ruban/plaquette* s'accompagne de leur cristallisation en oxyde de titane de variété anatase. La morphologie tubulaire ne semble pas stable lorsque la transformation structurale en un réseau 3D a lieu, d'où la température de transformation élevée et le changement de morphologie. Les semi-tubes lamellaires se transforment en un réseau 3D en deux temps. A  $400^\circ\text{C}$ , une certaine proportion se transforme en  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . A  $500^\circ\text{C}$ , la fraction restante se condense en anatase. Les nanorubans, quant à eux, se transforment dans leur intégralité en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  dès  $400^\circ\text{C}$  sans changement de morphologie, puis en anatase à  $550$ - $600^\circ\text{C}$ . A l'inverse des nanotubes, la morphologie plane des nanorubans semble ainsi propice à une condensation en un réseau 3D. Enfin, les nanosphères amorphes se transforment en  $\text{TiO}_2$  anatase dès  $300^\circ\text{C}$ .

Dans un troisième temps, les mesures électrochimiques au sein de batterie lithium métal ont permis de déterminer, pour la première fois, le rapport  $\text{TiO}_2$  anatase /  $\text{TiO}_2(\text{B})$  d'un certain nombre de composés nanométriques. Grâce à ces travaux, l'étalonnage de la spectroscopie Raman a ensuite été réalisé. Puisque la raie principale de l'anatase a une intensité Raman environ 6,2 fois plus grande que la raie de plus forte intensité du  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , la spectroscopie Raman, technique non destructive et simple d'utilisation, s'est avérée adaptée pour la quantification des faibles rapports anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  des composés nanométriques. Pour des rapports plus élevés, les mesures électrochimiques ont été utilisées. Ces deux techniques ont

permis sur chaque acide titanique recuit, d'obtenir, d'une part, à 400°C, le ratio *nanosphères d'anatase / pseudo-lépidocrocite transformée en TiO<sub>2</sub>(B)* et, d'autre part, à 500°C, le rapport [*pseudo-lépidocrocite+nanosphères éventuelles*] transformées en anatase / *pseudo-lépidocrocite transformée en TiO<sub>2</sub>(B)*. Chaque TiO<sub>2</sub> a ainsi pu être placé dans un diagramme de phase ternaire ((i) anatase provenant des nanosphères, (ii) anatase provenant de la pseudo-lépidocrocite et (iii) TiO<sub>2</sub>(B) provenant de la pseudo-lépidocrocite). Cette étape a permis de remonter au diagramme morphologique ((i') nanosphère amorphe, (ii') nanoruban et (iii') nanotube) de chaque titanate de sodium précurseur. L'obtention de ce diagramme a été nécessaire pour relier les morphologies des titanates aux paramètres du reflux et du lavage post-reflux. La synthèse des nanorubans d'acide titanique a ainsi été optimisée, en prenant soin, d'une part, pendant le reflux, d'agiter vigoureusement la suspension pendant une longue durée, et d'autre part à la fin du reflux, de réaliser l'échange ionique directement sans séchage intermédiaire. Après recuit, la proportion de TiO<sub>2</sub>(B) s'est avérée être la plus élevée jamais rapportée pour un composé nanométrique (95% de TiO<sub>2</sub>(B) à 500°C).

Dans un dernier temps, ces nanorubans de TiO<sub>2</sub>(B) ont été testés au sein de batterie lithium métal. Un recuit à température élevée (500°C) a permis, à la fois, la déshydratation complète de l'acide titanique précurseur, une cristallinité élevée et, au sein de batterie lithium, un taux important de lithium inséré (Li<sub>0,84</sub>TiO<sub>2</sub> au premier cycle). La capacité du TiO<sub>2</sub>(B) peut se décomposer en quatre pics proches, compris, en régime lent, entre 1,46 V et 1,68 V. Leur lien avec les quatre sites lacunaires du TiO<sub>2</sub>(B) n'a cependant pas été démontré. Au second cycle, la perte de capacité, de l'ordre de 0,16 Li<sup>+</sup> par TiO<sub>2</sub>, semble provenir en partie de la réduction de l'électrolyte. La cyclabilité des nanorubans de TiO<sub>2</sub>(B), aux cycles suivants, est intéressante. En régime élevée, la formulation de l'électrode composite a un impact important sur les performances de la batterie. L'ajout de noir d'acétylène conducteur électrique et la densification de l'électrode par pressage permettent d'améliorer sensiblement les cinétiques de stockage des ions Li<sup>+</sup> au sein du TiO<sub>2</sub>(B). A titre d'exemple, la capacité réversible d'une électrode contenant 25% de noir d'acétylène, 70% de TiO<sub>2</sub>(B) et 5% de liant, est de 0,09 Li<sup>+</sup> par TiO<sub>2</sub> à 6C. Elle passe à 0,22 lorsque l'électrode est pressée à 8 kbar et atteint 0,37 lorsque la proportion en noir de carbone est de 50%. La densité de puissance de l'électrode est donc limitée, non pas par la diffusion des ions Li<sup>+</sup> de la surface des cristallites de TiO<sub>2</sub>(B) jusqu'à leur centre, mais par la conductivité électronique et vraisemblablement ionique de l'électrode composite. La synthèse d'électrodes nano-structurées devrait permettre de diminuer les pertes de capacités observées en régimes élevés et ainsi d'obtenir des systèmes à hautes densités d'énergie et de puissance. Un premier essai de dépôt nano-structuré *in-situ* a ainsi été réalisé

par chimie douce en milieu fortement alcalin sur un substrat de titane. Il a conduit à la formation de titanate de sodium nano-structuré faiblement cristallisé. Après échange ionique et recuit, la variété anatase est apparue, témoin de la faible cristallinité du précurseur. Les performances électrochimiques de ce dépôt nano-structuré, dépourvu de noir d'acétylène et de liant, sont intéressantes et prometteuses. Elles sont, cependant en deçà de celles des électrodes composites à base de nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Les raisons sont, premièrement, la faible adhésion du dépôt au substrat liée aux craquelures entre l'oxyde de titane et le titane métallique et, secondement, dans une moindre mesure, la variété anatase moins intéressante que la phase  $\text{TiO}_2(\text{B})$ . Des substrats formés de couches de  $\text{TiO}_2$  (et non de titane métallique) devraient permettre de limiter les craquelures et favoriser la cyclabilité de l'électrode. Les synthèses avec des durées de reflux plus importantes et en solution de soude plus concentrée devraient conduire à l'obtention de dépôts nanostructurés de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (et non d'anatase). L'optimisation de ces deux points devrait ainsi permettre la réalisation d'électrode de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  à forte densité de puissance.



## **Des nanotitanates de sodium aux dioxydes de titane : électrode négative à base de $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanométrique pour accumulateur lithium-ion**

Le dioxyde de titane, connu pour ses applications dans les domaines de la photoactivité et du photovoltaïque, est aussi un candidat d'électrode négative pour batteries lithium-ion. Les variétés anatase et  $\text{TiO}_2(\text{B})$  sont les plus prometteuses. Leurs capacités sont respectivement de 0,50 et 0,75  $\text{Li}^+$  par motif de  $\text{TiO}_2$ . Sous forme nanométrique, elles présentent des densités d'énergie et de puissance accrues.

L'objet de ce travail de thèse concerne la synthèse par chimie douce de dioxydes de titane nanométriques selon la méthode développée initialement par Kasuga et al. et leur caractérisation. La méthode en trois étapes génère successivement deux intermédiaires tels que (i) le titanate  $(\text{NaOH})_x\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$  ( $x = 0,3-0,5$  et  $y = 0,4-0,7$ ) par reflux, et (ii) l'acide titanique  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_z$  ( $z = 0,7-0,8$ ) après échange ionique, et finalement, après recuit, (iii) le  $\text{TiO}_2$  de morphologie proche de celle du titanate précurseur.

Quatre titanates de sodium ont été identifiés, trois structures lamellaires, se différenciant par leur morphologie (nanotubes, semi-nanotubes et nanorubans) et une structure amorphe s'apparentant à des nanosphères. Après échange ionique et recuit, les nanotubes et les nanosphères se transforment en anatase, les semi-nanotubes en un mélange d'anatase et de  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , et les nanorubans en  $\text{TiO}_2(\text{B})$  exclusivement. La quantification par spectroscopie Raman du ratio anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  a été développée en calibrant les intensités avec les résultats d'électrochimie. Enfin, les nanorubans de  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ont été testés au sein de demi-batterie lithium métal. Les performances sont prometteuses avec une capacité réversible de 200  $\text{mAh.g}^{-1}$  à C/3 (soit 0,6  $\text{Li}^+$  par  $\text{TiO}_2$ ) et de 100  $\text{mAh.g}^{-1}$  à 15C.

**Mots clés :** Chimie douce, titanate de sodium,  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , batterie lithium

## **From sodium nanotitanates to titanium dioxides : nanometric negative based $\text{TiO}_2(\text{B})$ electrode for lithium-ion batteries**

Titanium dioxide, well-known for its applications in the field of the photoactivity and the dye sensitized solar cells, is also a promising candidate as a negative electrode for lithium-ion batteries. Anatase and  $\text{TiO}_2(\text{B})$  varieties are the most interesting ones, with electrochemical intercalations of 0.50 and 0.75  $\text{Li}^+$  per  $\text{TiO}_2$  respectively. In nanometric sizes, these varieties exhibit higher energy and power densities.

This study is focused on the synthesis of nanometric titanium dioxides by a soft chemistry way first developed by Kasuga et al. The three step method generates successively intermediates such as (i) titanate  $(\text{NaOH})_x\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_y$  ( $x = 0,3-0,5$  et  $y = 0,4-0,7$ ) by reflux treatment and (ii) titanic acid  $\text{TiO}_2(\text{H}_2\text{O})_z$  ( $z = 0,7-0,8$ ) after ionic exchange and finally, after thermolysis, (iii)  $\text{TiO}_2$  with the same morphologies as the titanate precursors ones.

Four types of sodium titanates were identified, three lamellar structures (nanotubes, semi-nanotubes and nanoribbons) and an amorphous nanosphères-like one. After ion exchange and annealing, nanotubes and nanosphères transform into anatase at 400°C and 500°C respectively, semi-nanotubes in a mixture of anatase and  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , and nanoribbons condense into  $\text{TiO}_2(\text{B})$  exclusively at around 400°C. The quantification of the anatase/ $\text{TiO}_2(\text{B})$  ratio by Raman spectroscopy was obtained by calibrating the intensity using electrochemistry. Finally, nanoribbons of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  were tested in half lithium metal cells. They exhibit promising performance with a reversible capacity of 200  $\text{mAh.g}^{-1}$  at C/3 (i.e. 0.6  $\text{Li}^+$  per  $\text{TiO}_2$ ) and 100  $\text{mAh.g}^{-1}$  at 15C.

**Keywords :** Soft chemistry, sodium titanate,  $\text{TiO}_2$  anatase,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , lithium battery